

Université Montpellier II
Sciences et Techniques du Languedoc

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Ecole Doctorale Science des Procédés - Sciences des Aliments

**PROCEDES DE VALORISATION
AGRO-ALIMENTAIRE DES FRUITS TROPICAUX
ET IMPACTS SUR LA QUALITE**

par
Fabrice VAILLANT

Chercheur CIRAD-PERSYST
UMR QualiSud

soutenue publiquement le
23 octobre 2009

devant le jury composé de :

M ^{me} Marie-Laure LAMELOISE, PR AgroParisTech (Massy)	rapporteur
M. Pascal DHULSTER, PR Univ. Lille 1	rapporteur
M. Jacques FANNI, PR ENSAIA-INPL (Nancy)	rapporteur
M ^{me} Marie-Pierre BELLEVILLE, MCF Univ. Montpellier 2	examineur
M ^{me} Martine DECLOUX, PR AgroParisTech (Massy)	examineur
M. Manuel DORNIER, PR Montpellier SupAgro	examineur
M. Jean-Pierre PAIN, PR Univ. Montpellier 2	examineur
M. Max REYNES, IR CIRAD (Montpellier)	invité

Résumé

Procédés de valorisation agro-alimentaire des fruits tropicaux et impacts sur la qualité

En vue de valoriser les fruits tropicaux par des procédés de transformation qui permettent d'augmenter la valeur des attributs de qualité des produits, 4 lignes principales de recherche ont été développées : séparation par microfiltration tangentielle des solides insolubles de jus de fruits, en incluant les microorganismes ; concentration de jus de fruits par évaporation osmotique ; application de traitements enzymatiques pour la liquéfaction des jus de fruits ; déshydratation par friture sous-vide et à pression atmosphérique de morceaux de fruits. Chacune des lignes de recherche comporte un volet de génie des procédés pour la compréhension et mise au point des procédés et un volet d'analyses biochimiques pour caractériser l'impact sur la qualité sensorielle, nutritionnelle et fonctionnelle. L'ensemble de ces procédés ont été étudiés à l'échelle pilote dans une optique de développement industriel pour les pays tropicaux. Ces travaux compilent les résultats obtenus en traitant localement les matières premières en collaboration avec différentes institutions de recherche en Amérique Latine.

Mots clés : microfiltration tangentielle, évaporation osmotique, friture, enzymes, qualité.

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION	1
II. PRESENTATION PERSONNELLE.....	2
II.1. Curriculum vitae.....	2
II.2. Activités professionnelles.....	4
II.2.1. Recherche et encadrement.....	4
II.2.2. Transferts de technologies au secteur industriel.....	6
II.2.3. Missions d'expertise.....	7
II.2.4. Activités connexes.....	8
III. SYNTHÈSE DES ACTIVITÉS DE RECHERCHE.....	9
III.1. Orientations générales	9
III.2. Microfiltration tangentielle des jus de fruits.....	12
III.2.1. Contexte et intérêt du sujet.....	12
III.2.2. Recherche de stratégies pour augmenter les performances de la MFT	13
III.2.3. Impact de la MFT sur les différents attributs de qualité du produit	21
III.3. Concentration par évaporation osmotique (EO)	24
III.3.1. Contexte et intérêt du sujet.....	24
III.3.2. Performances et ingénierie du procédé	25
III.3.3. Qualité des concentrés.....	29
III.4. Traitements enzymatiques.....	32
III.4.1. Contexte et intérêt du sujet.....	32
III.4.2. Principaux résultats	32
III.5. Déshydratation par friture	35
III.5.1. Contexte et problématiques	35
III.5.2. Principaux résultats obtenus et perspectives	36
III.6. Autres projets de recherche menés	39
III.6.1. Caractérisation des fruits tropicaux	39
III.6.2. Désacidification de jus de fruit par électrodialyse	39
III.6.3. Fractionnement des jus de fruits tropicaux par ultrafiltration et nanofiltration.....	40
III.6.4. Impact des procédés de traitement classique sur la qualité	41
IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	42
TABLE DES ANNEXES.....	48
Annexe 1 : REFERENCES DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS.....	49
Annexe 2 : ENCADREMENT DE LA RECHERCHE	55
Annexe 3 : LISTE DES ABBREVIATIONS.....	57

I. INTRODUCTION

Attiré par la perspective d'apporter une contribution au développement des pays du sud, j'ai orienté ma formation, dès le début de mes études supérieures, vers l'agro-économie tropicale, puis vers la transformation des produits tropicaux, en obtenant un titre d'ingénieur agro-alimentaire avec cette spécialité. J'ai commencé alors ma carrière professionnelle au Centre International de Recherche en Agronomie pour le Développement (CIRAD) en 1992, en m'expatriant en Colombie, d'abord comme volontaire du service national, puis comme ingénieur de recherche. Basé à l'Université del Valle à Cali comme enseignant-chercheur visitant, j'ai initié mes travaux de recherche sur la valorisation des fruits Andins. Concrètement, mon travail consistait à étudier le potentiel technologique de certains fruits, à développer des produits nouveaux pour ajouter de la valeur et à réaliser des missions d'expertise auprès de petites et moyennes entreprises de transformation, ceci dans le cadre plus large de la lutte contre les cultures illicites.

Parallèlement, j'ai fait l'effort d'unir des objectifs académiques avec mes activités professionnelles et j'ai obtenu en 1996 un DEA à l'Université de Compiègne en bioconversion et génie enzymatique, puis une thèse de Doctorat à l'ENSIA (actuellement AgroParisTech), spécialité génie des procédés. Les sujets de recherche tant pour mon DEA que pour ma thèse ont été choisis pour s'intégrer dans mon programme de travail.

J'ai soutenu ma thèse de Doctorat en 2000, puis en 2001, j'ai été transféré au Costa Rica pour continuer mes recherches sur la valorisation des fruits tropicaux. Je suis actuellement chercheur visitant au Centre de recherche en technologie des aliments (CITA) à l'Université du Costa Rica.

Malgré ma mission en expatriation, je me suis toujours attaché à travailler à la fois en coopération avec les équipes de chercheurs locaux mais aussi avec mes collègues chercheurs de Montpellier. Je suis ainsi rattaché à l'UMR QualiSud entre le CIRAD, l'Université de Montpellier I, II et Montpellier SupAgro, sur la valorisation des produits alimentaires tropicaux. Ma mission de recherche s'inscrit au sein de l'équipe 3 de cette UMR. Elle consiste plus particulièrement à développer, appliquer et valider sur des fruits tropicaux, des techniques également étudiées sur un plan plus fondamental dans nos laboratoires de Montpellier. Je représente donc au sein de l'équipe, une interface entre la recherche plus appliquée en coopération avec les pays du sud et la recherche en milieu plus contrôlé de notre site de Montpellier.

Dans le but de mieux appréhender le contexte de mon action, je propose tout d'abord une brève présentation de mon curriculum vitae et de l'ensemble de mes activités professionnelles, puis j'expose plus en détail un bilan de mes activités de recherche depuis l'an 2000.

II. PRESENTATION PERSONNELLE

II.1. CURRICULUM VITAE

VAILLANT Fabrice, né le 30/07/1967 à Poitiers (86). Français. Marié. 1 enfant.

N° INSEE : 1 67 07 86 214 192 / 59

Affectation administrative : Centre International de Recherche en Agronomie pour le Développement (CIRAD)

Affectation opérationnelle : Université du Costa Rica, Centre de Recherche en Technologie des Aliments (CITA) : Tél.: (506) 25113596 Fax : (506) 22533762 Mél.: fabrice.vaillant@ucr.ac.cr / fabrice.vaillant@cirad.fr

Adresse personnelle : Condominio Monterán, 3 km este casa Figueres, CURRIDABAT, San José, Costa Rica Tél.:(506) 22 73 61 90

- Principaux diplômes

1990 Diplôme d'agro-économie tropicale de l'ISTOM (Le Havre)

Spécialisation Post-harvest technologies (Silsoe College, Université de Cambridge)

1992 Ingénieur des Sciences et Technologies des Industries Alimentaires, Ecole Nationale Supérieure des Industries Agro-Alimentaires (ENSIA, Massy)-Section des industries Alimentaires Régions Chaudes (SIARC, Montpellier) (Actuellement Montpellier SupAgro)

1996 DEA « Génie enzymatique, bioconversion et microbiologie », de l'institut de technologie de Compiègne (UTC)

2000 Thèse de Doctorat spécialité Génie des Procédés (Mention très honorable avec félicitations du jury)

ENSIA Massy - Dépt. Génie Industriel Alimentaire

Sujet: « Clarification et concentration de jus de fruits tropicaux pulpeux associant traitements enzymatiques, microfiltration tangentielle et évaporation osmotique »

Jury: Pdt. M^r A. DUQUENOY (Pr. ENSIA/GIA) / Rapp. M^{me} M.A. VIJAYALAKSHMI (Pr. UTC/GB) et M^r G.M. RIOS (Pr. UMII/ENSCM) / Exam. M^{me} M. MARIN (Pr. INA/PG), M. DORNIER (MC ENSIA/SIARC) et invité M. REYNES (Ingénieur de Recherche CIRAD).

- Cursus professionnel

du 01/05/92 Enseignant/Chercheur V.S.N. du Ministère de la Coopération pour le CIRAD – Université
au 30/07/93 Del Valle, Cali, Colombie

Dépt : Sciences agro-alimentaires.

Enseignements: technologie alimentaire

Recherche/Développement: *Caractérisation de la qualité des fruits tropicaux*

01/07/93- Chercheur CIRAD expatrié à l'Université del Valle en Colombie

01/07/2001 Dépt : Sciences agro-alimentaires.

✓ Recherche/Développement: *Technologies appropriées de transformation des fruits tropicaux.*

✓ Assistance technique / transfert technologique agroalimentaire auprès de PME, ONG et projets de développement (Lutte contre cultures illicites)

✓ Missions d'expertise

✓ Enseignements: technologies agro-alimentaires

Depuis Chercheur CIRAD expatrié à l'Université du Costa Rica

2001 Centre de Recherche en Technologie des Aliments (CITA).

✓ Recherche/Développement: *Valorisation des fruits tropicaux*

✓ Encadrement de la recherche (Doctorats et Masters)

✓ Veille, coordination et participation à projets de recherche nationaux et internationaux

✓ Transferts technologiques au secteur agro-industriel

✓ Enseignements: Technologies membranaires, Enzymologie

✓ Missions d'expertise

II.2. ACTIVITES PROFESSIONNELLES

En tant que chercheur expatrié pour le CIRAD ma lettre de mission couvre différentes activités qui sont détaillées ci-dessous par ordre d'importance attribué.

II.2.1. Recherche et encadrement

Etant physiquement situé au sein d'un centre de recherche à l'Université du Costa Rica, mes activités de recherche, encadrement et coordination de projet représente plus de 70% de mon temps. J'ai aussi vocation à exercer une activité de recherche à l'échelle régionale, et dans ce cadre, j'ai donc tissé des collaborations sur les trois sous-continent Américains (Mexique, Amérique centrale et Amérique du Sud) en plus des collaborations avec des institutions montpelliéraines (Institut Européen des Membranes, Montpellier SupAgro et l'Université Montpellier 1 et 2). Le chronogramme des principales collaborations institutionnelles menées au cours de mes travaux de recherche est présenté dans le **tableau 1**. Toutes mes activités de recherche concernent la valorisation des fruits tropicaux. Elles peuvent être classées en fonction des technologies mises en œuvre : microfiltration tangentielle (MFT), évaporation osmotique (EO), déshydratation par friture (DF), et caractérisation des parois cellulaires/ traitement enzymatique (ENZ).

Tableau 1 : Chronogramme des principales collaborations institutionnelles

		2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Collaboration Montpellier									
	IEM-UM2 (Montpellier)					MFT			
Montpellier SupAgro									
					EO				
							DF		
					MFT				
Collaborations internationales									
Costa Rica	CITA ¹				EO				
						DF			
					MFT				
	EARTH ²				ENZ				
Equateur	EPN ³				MFT				
					DF				
	INIAP ⁴						MFT		
Colombie	UNIValle ⁵								
		EO	DF						
Nicaragua	UNAN León ⁶				ENZ				
Honduras	Univ. Zamorano						DF		
Mexique	Univ. Vera Cruz						DF		
	INIFAP ⁷							ENZ	
Brésil	EMBRAPA ⁸								MFT
Sénégal	Université Cheikh Anta Diop				EO				ENZ

¹ Centre de Recherche en Technologie des Aliments (Université du Costa Rica), ² Ecole d'Agronomie de la Région Tropicale Humide, ³ Ecole polytechnique Nationale (Quito), ⁴ Institut National de Recherche Agronomique, ⁵ Université del Valle (Cali), ⁶ Université Autonome National de León, ⁷ Institut National de Recherche Forestière, Agricole et Elevage, ⁸ Institut National Brésilien de Recherche Agronomique

Dans le cadre de ces activités, j'ai co-encadré, une quinzaine de travaux de recherche de Doctorat et de Master. Ceci étant dans mes attributions, j'ai même pu diriger deux thèses de Doctorat pour des étudiants inscrits localement. Un bilan du nombre de thèses de Doctorat et Master co-encadrées est présenté dans le **tableau 2**. J'ai aussi assuré l'encadrement de stages de fin d'étude d'ingénieurs d'écoles françaises et latino-américaines (16 au total depuis 2001).

Tableau 2 : Bilan de l'encadrement de la recherche¹

Année	Thèses soutenues			Thèses en cours		
	Thèses année soutenance	Master	Total	Thèses année début	Master	Total
2001						
2002	0	1	1			
2003	1	3	4			
2004	1	2	3			
2005	0	2	2			
2006	0	2	2	1	0	1
2007	2	0	2	0	1	1
2008	0	0	0	4	4	8
2009	0	1	1	0	0	0
Total	4	11	15	5	5	10

Le bilan de la production scientifique associée à mes travaux est présenté dans le **tableau 3** en nombre de communications.

Tableau 3 : Bilan de la production scientifique²

Année	Articles					Communications orales/posters				
	Revue intern. avec CL	Revue nat. avec CL	Revue sans CL	Brevets	Total	Conf. intern. avec actes	Conf. intern. sans acte	Conf. nat. avec actes	Conf. nat. sans acte	Total
1998	0	1	1	0	2	0	0	0	0	0
1999	2	1	0	0	3	2	0	0	0	2
2000	1	1	0	0	2	0	0	0	0	0
2001	2	0	0	0	2	0	0	0	2	2
2002	0	1	0	1	2	0	0	0	0	0
2003	3	2	0	0	5	1	0	0	0	1
2004	0	1	0	1	2	0	0	1	4	5
2005	2	0	0	0	2	2	0	0	1	3
2006	1	0	0	0	1	1	0	0	1	2
2007	1	0	0	0	1	3	2	3	2	10
2008	6	0	0	0	6	0	0	2	0	2
2009	1									
Total	19	7	1	2	29	9	2	6	10	27
Soumises	3									

¹ L'intitulé des thèses, la proportion du co-encadrement et le nom des étudiants est indiqué dans l'annexe 2

² Les références bibliographiques sont données dans l'annexe 1

Une part importante de mon travail est également consacrée au montage et à la coordination de projets de recherche. En moyenne, je participe à la rédaction et au montage d'un à deux projets par an pour répondre à des appels d'offre nationaux (CONICIT Costa Rica, SENACYT Panama, PROMSA-MAG Equateur, COLCIENCIAS Colombie) ou internationaux (FONTAGRO, Union Européenne).

En 2005, j'ai rédigé avec l'apport de nombreux partenaires un projet INCO-FP6 de la communauté Européenne qui a été accepté pour financement (1,7 millions d'Euros). Je suis ainsi devenu coordinateur général de ce projet intitulé PAVUC (Producing Added-value from under utilised crops) Contrat UE: FP6-0015279 (<http://www.pavuc.soton.ac.uk>) qui intègre des équipes de recherches de 8 pays dont 4 européens (Université de Bonn (Allemagne), Université de Gent (Belgique), Université de Southampton (Angleterre), CIRAD) et 4 d'Amérique Latine (Université du Costa Rica, EMBRAPA (Brésil), Ecole polytechnique nationale (Equateur), INIFAP (Mexique). Ce projet a commencé en 2005 et sera finalisé fin 2009. En tant que coordinateur, je suis chargé d'assurer la réalisation des activités des partenaires et je dois réaliser régulièrement des missions de suivi. Je suis également chargé de la rédaction des rapports scientifiques annuels qui doivent être remis à la communauté Européenne. Jusqu'à ce jour, malgré quelques difficultés, le projet PAVUC se poursuit selon la programmation initiale sans retard pour la remise des documents d'avancement (« deliverables »).

Ce projet porte sur la valorisation de 9 fruits tropicaux sous-utilisés, choisis non seulement pour leur potentiel nutritionnel et fonctionnel dans la pharmacopée locale mais aussi parce qu'ils sont d'une grande importance économique dans les régions arides, zones tropicales d'altitude et forêts humides d'Amérique Latine. Le projet comporte 4 lignes principales de recherches (« Workpackages »), l'une sur la caractérisation des propriétés nutritionnelles et antioxydantes, la deuxième sur l'étude socio-économique de leurs chaînes de production, la troisième sur la recherche de technologies de transformation appropriées et enfin sur le marché potentiel en Europe de ces fruits ou leurs dérivés.

II.2.2. Transferts de technologies au secteur industriel

Un des objectifs principaux de ma mission en expatriation est de participer au transfert des innovations au niveau industriel. Le transfert industriel prend beaucoup de temps, encore plus dans les pays en voie de développement où les PME ne disposent pas de service « R & D » que nous pourrions utiliser comme interlocuteur. Malgré de nombreuses limitations, nous avons signé depuis 2001, 3 accords de transfert technologique avec des entreprises Costariciennes (**tableau 4**). Ces accords incluent une clause de confidentialité, mais dans certains cas, les résultats de recherche non sensibles pour l'entreprise ont pu être publiés. D'ailleurs, souvent pour des raisons de coût des matières premières utilisées pour les essais de microfiltration par exemple, nous avons préféré effectuer les essais

directement au sein des entreprises, car ainsi les produits pouvaient être recyclés. Dans ce cas, ces associations ont été très fructueuses pour nos recherches puisque nous avons pu réaliser des essais sur des grands volumes et de très longue durée.

Tableau 4 : Accord de transfert technologique au Costa Rica

Entreprises	Technologie	Produit
Florida Products	ENZ/MFT/UFT	Jus clarifié de banane
Caminos del Sol	DF	Chips d'ananas
Coopeagrimar	ENZ/MFT	Jus d'ananas de qualité supérieure

II.2.3. Missions d'expertise

En tant que chercheur CIRAD je suis aussi régulièrement sollicité pour effectuer des missions d'expertise sur la valorisation des fruits tropicaux. J'ai ainsi effectué pour différents organismes internationaux de nombreuses missions principalement en Amérique Latine (**tableau 5**).

Tableau 5 : Principales missions d'expertise depuis 2001

Date	Durée	Pays	Organisme	Thème de mission
2001-2004	40j/an	Equateur	BID ¹	Valorisation des écarts de triage de fruits d'exportation (mangue, Cherimole, goyave)
2001-2008	10 j/an	Amérique centrale	CCCAC ²	Assistance technique Dept Agro-alimentaire des Universités Centres Américaines
2002	15 j	Rwanda	USAID ³	Valorisation agro-alimentaire fruits tropicaux
2003-2004	30 j/an	Nicaragua	UE ⁴	Valorisation agro-alimentaire de l'oignon
2003	10j	République Dominicaine	FIC ⁵	Potentiel de valorisation des fruits tropicaux en République Dominicaine
2004	10j	Martinique	FIC ⁵	Valorisation Pomme Cythère
2007	10j	Panama	FAO ⁶	Potentiel de valorisation de la biodiversité au Panama
2005-2008	30 j/an	Equateur	FONTAGRO OEA ⁷	Valorisation des écarts de triage de fruits andins d'exportation (<i>uvilla, granadilla, tomate d'arbre</i>)

¹ Banque Interaméricaine de développement, ² Centre Culturel et de Coopération pour l'Amérique Centrale, ³ United States Agency for International Development, ⁴ Union Européenne, ⁵ Fond Interministériel Caraïbes, ⁶ Food and Agriculture Organisation, ⁷ Organisation des Etats Américains

II.2.4. Activités connexes

• Enseignements

J'ai toujours assuré dans les universités où j'étais basé l'enseignement d'au moins un cours. Pour des élèves ingénieurs en Colombie, j'ai donné des cours de génie des procédés, plus particulièrement orientés vers les techniques séparatives. Actuellement, je participe au sein de l'Université du Costa Rica aux formations sur les bio-procédés tant au niveau ingénieur que Master. J'y présente plus particulièrement les méthodes d'immobilisation des enzymes et leurs utilisations dans les industries agro-alimentaires (**tableau 6**).

Tableau 6 : Bilan des activités d'enseignement

Année	Type	Université du Costa Rica	
		Formation Ingénieur IAA	Formations Master IAA
2001/08	Cours (h/an)	16	16
	TP (h/an)	10	20
Total (h/an)		26	36

• Fabrication d'équipements

Depuis mon affectation en expatriation, j'ai dessiné les plans et réalisé le suivi de la construction de 7 équipements pilotes semi-industriels pour nos recherches et un équipement industriel dans le cadre d'un contrat avec un industriel (Coopeagrimar). Je travaille avec des ateliers locaux ayant déjà une expérience dans la construction d'équipements agro-alimentaires. Certaines expériences ont été partagées avec des équipementiers français (TIA, Eurodia, Femag, Simaco)

Equipements pilote semi-industriel pour la recherche :

- 3 équipements de microfiltration tangentielle de 0,2 m² (2 au Costa Rica, 1 en Equateur)
- 2 friteuses sous vide discontinue (Université del Valle Colombie, Ecole polytechnique Equateur)
- 1 friteuse sous vide continue (CITA, Costa Rica)
- 1 équipement d'évaporation osmotique (CITA, Costa Rica)

Equipement industriel

- Equipement de microfiltration tangentiel de 1 m² (Coopagrimar, Costa Rica)

• Participation à des jurys

Je participe régulièrement au jury d'évaluation de soutenances d'ingénieurs, et des thèses de Masters de l'Université du Costa Rica.

III. SYNTHÈSE DES ACTIVITÉS DE RECHERCHE

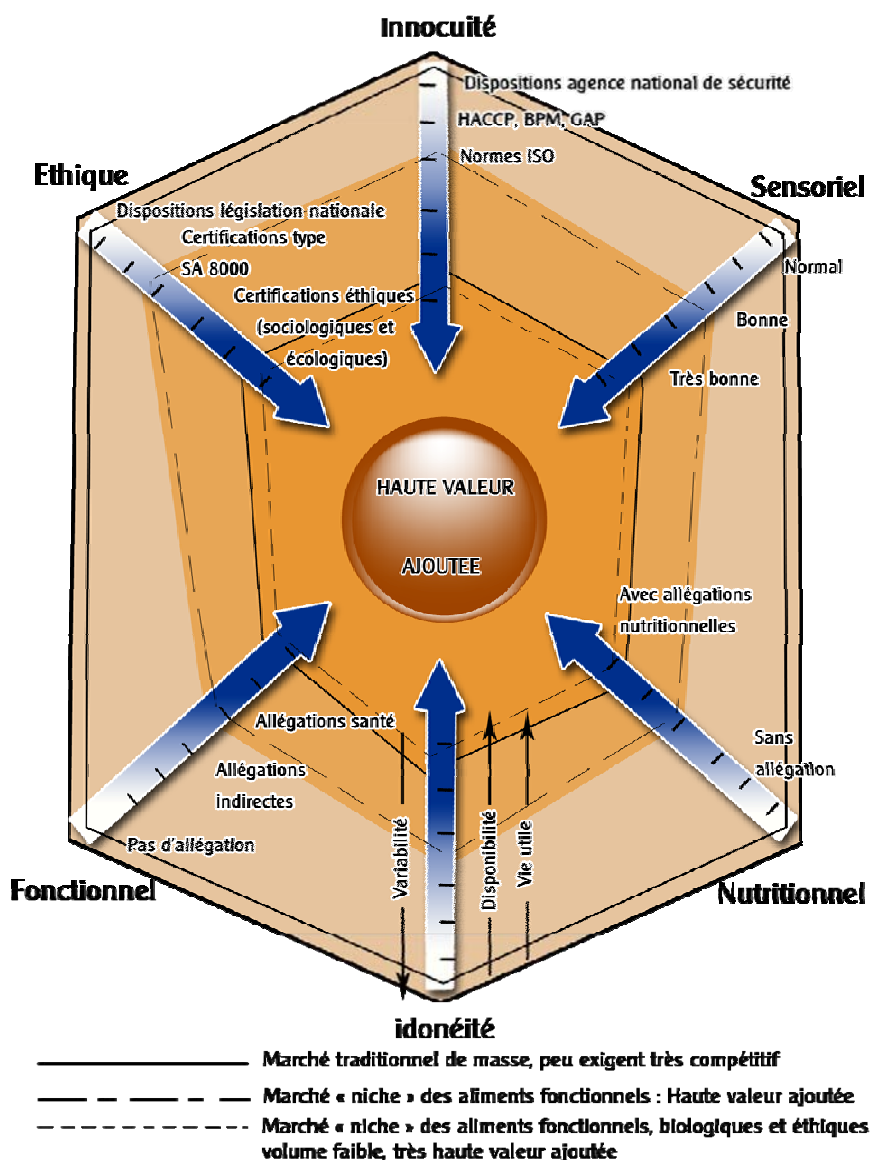
III.1. ORIENTATIONS GÉNÉRALES

Le maître « mot » de mon action est la **valorisation** des ressources fruitières tropicales. Toutes mes activités sont soutenues par cet objectif qui implique un effort d'innovation scientifique et technique en vue de satisfaire une demande potentielle du marché. En focalisant mon action au niveau transformation post-récolte des fruits tropicaux, mes activités de recherche consistent donc à développer des procédés qui ont pour objet d'augmenter leur valeur marchande, et par conséquent les ressources des agriculteurs, en accord avec la mission générale du CIRAD d'aide au développement et de lutte contre la pauvreté dans les PVD.

Dans ce contexte spécifique, il est nécessaire de prendre en compte plus qu'ailleurs, des limitations socio-économiques en vue d'un transfert potentiel des innovations au secteur industriel. Dès la sélection des procédés à mettre en œuvre, nous avons donc privilégié par exemple, des technologies polyvalentes, peu coûteuses avec un niveau technique d'utilisation moyen.

D'autre part, la compétitivité économique des filières de production des fruits tropicaux et dérivés, repose dans la plupart des PVD, sur l'accès aux marchés d'exportation, et dans ce cadre, il est nécessaire de prendre en compte les évolutions récentes du marché international concernant les exigences de qualité. La rapidité de l'expansion du marché des aliments fonctionnels qui s'élevait en 2007 à environ 30 milliards d'Euros dans le monde dont un pourcentage relativement élevé correspondait à des produits d'origine tropical à base de fruits, est de ce point de vue éloquent. Mais l'exigence croissante des consommateurs en ce qui a trait à la qualité des aliments se fait aussi sentir sur tous les marchés et nous devons favoriser le développement de produits qui puissent répondre et même anticiper cette demande.

Pour guider nos recherches, il nous faut néanmoins préciser de façon objective les concepts qui sont associés à la qualité des produits alimentaires. Une recompilation permet de les regrouper en au moins 6 composantes principales dont 5 sont directement associées à la qualité intrinsèque du produit (l'innocuité, l'aspect sensoriel, nutritionnel, fonctionnel, l'adéquation ou le degré de convenance pour l'utilisateur) et une composante liée au processus de production que l'on peut résumer sous l'intitulé « Ethique ». La représentation sur des axes de ces dimensions de la qualité (**figure 1**) permet d'illustrer les segments de marché associés en fonction du niveau de chaque attribut.

Figure 1: Attributs de la qualité et marchés correspondants

De la sorte, est mis en évidence le processus de création de valeur ajoutée qui consiste à accroître le niveau de chaque attribut de façon compétitive.

Ainsi, toutes les actions de recherche que nous avons mis en œuvre visent à développer des procédés qui permettent d'augmenter la valeur d'au moins un des attributs de qualité intrinsèque du produit (**tableau 7**), sans perdre de vue toutefois l'éthique du processus de production (non utilisation d'additifs chimiques, technologies propres, consommation énergétique raisonnée, etc.).

Dans ce cadre, nous avons développé 4 lignes de recherche principales correspondant également aux objectifs scientifiques de mon UMR : deux concernant l'application des techniques membranaires aux jus de fruits, l'une à des fins de fractionnement (MFT), l'autre pour réduire le contenu en eau (EO), une concernant le traitement enzymatique des jus et enfin une, concernant la déshydratation par friture de morceaux de fruit. D'autres projets de recherche plus ponctuels ont aussi été menés.

La synthèse des résultats de ces différentes activités de recherche est présentée dans la suite de ce document. Les références des publications issues de ces travaux sont regroupées en Annexe 1.

Certaines publications que nous jugeons plus représentatives de nos travaux sont fournies dans le recueil joint au dossier et sont repérées dans le texte [**numéros en gras**].

Tableau 7: Objectifs des principaux procédés mis en œuvre pour augmenter la qualité intrinsèque des produits à base de fruits tropicaux

Objectif technologique	Dimensions de la qualité				
	Innocuité	Sensorielle	Nutritionnelle	Fonctionnelle	Idonéité
Microfiltration tangentielle					
Clarification					-Élimination des solides en suspension - Stabilité
Obtention de jus de qualité supérieure	Élimination des micro-organismes	-Conservation des notes « fraîches » -Élimination des arômes indésirables	Conservation des micronutriments	Conservation du pouvoir antioxydant	
Rétention de composés hydrophobe		Réduction des composés d'arôme désagréables	Enrichissement des extraits en caroténoïdes	Augmentation du pouvoir fonctionnel	-Concentré / faible volume
Concentration par évaporation osmotique					
Concentration		Conservation des arômes thermosensibles	Conservation des micronutriments	Conservation du pouvoir antioxydant	Concentré / faible volume
Stabilité microbiologique (EO+Ultrasons)	Destruction des micro-organismes				
Traitement enzymatique					
Baisse de la viscosité / turbidité Liquéfaction des solides insolubles		Conservation	Conservation	Conservation	Préparation aux traitements postérieurs
Déshydratation par friture					
Déshydratation, imprégnation immersion (DII) + Friture	Limitation de la production d'acrylamide	Meilleure conservation de la couleur, du goût et de l'arôme	Conservation des micronutriments	Conservation du pouvoir antioxydant	Stabilité
Friture sous vide					

III.2. MICROFILTRATION TANGENTIELLE DES JUS DE FRUITS

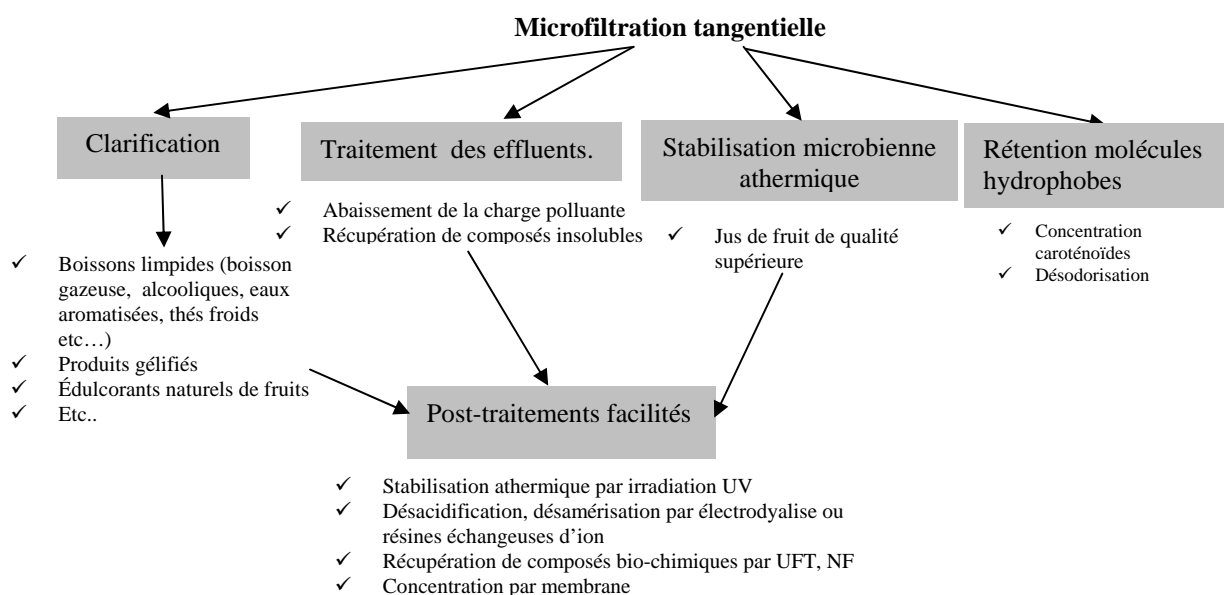
L'étude de l'application de la microfiltration tangentielle au traitement des jus de fruit tropicaux a été initiée en 1997, plus particulièrement dans le cadre de mon travail de thèse, puis ensuite dans le cadre d'autres projets de recherche menés en Colombie, au Costa Rica, puis plus récemment en Equateur.

Au total, ces travaux ont fait l'objet de 7 stages ingénieurs, 4 Masters of Science réalisés au Costa Rica [M2, M7, M9, M10] et d'une partie de la Thèse de Yanine CHAN finalisée en 2007 [T2] en collaboration avec la EARTH et de celle en cours d'Oscar ACOSTA [T6]. Cette dernière thèse est réalisée entre l'Université du Costa Rica et le CIRAD.

III.2.1. Contexte et intérêt du sujet

Après, presque dix ans d'étude sur le sujet, la technique de microfiltration tangentielle (MFT) demeure encore pour nous, une importante source de nouvelles questions de recherche. Les applications de la MFT aux jus de fruits tropicaux se sont avérées multiples (**Figure 2**). Au début cantonnées à la séparation des solides insolubles en suspension (clarification) pour faciliter de nombreux traitements postérieurs, nous avons été amenés à explorer le potentiel de la technique pour obtenir des jus de qualité supérieure stabilisés partiellement sans apport de chaleur, pour traiter des effluents, et pour séparer des molécules hydrophobes permettant soit de désodoriser certains jus riches en composés d'intérêt mais à l'arôme désagréable soit pour concentrer des caroténoïdes.

Figure 2 : Objectifs principaux de la microfiltration tangentielle dans l'industrie des jus de fruits



Ces applications ont été étudiées en utilisant des pilotes semi-industriels fabriqués sur place et équipés avec la même unité membranaire que celle utilisée à l'échelle industrielle dans le but de pouvoir transposer les résultats de recherche. Nous avons aussi choisi de travailler avec des membranes céramiques car même si elles sont plus chères à l'achat, leur excellente robustesse chimique en facilite l'utilisation agro-industrielle notamment pour le traitement des jus pulpeux.

L'étude à cette échelle est un atout qui nous a permis de mieux appréhender des questions de recherche générale que nous pouvons classer selon deux axes principaux :

- Le premier axe a pour but de définir des stratégies pour augmenter les performances techniques de la filtration appliquée au traitement des jus pulpeux. Il inclut également la recherche de méthodologies pour optimiser les paramètres du procédé.
- Le second axe étudie spécifiquement l'impact du procédé sur les différents attributs de la qualité.

III.2.2. Recherche de stratégies pour augmenter les performances de la MFT

Malgré le potentiel de la MFT pour améliorer la qualité des jus de fruit, le principal frein au développement de la technologie à l'échelle industrielle concerne le colmatage des membranes. Celui-ci induit un déclin du flux de perméat et donc des performances globales du procédé. Ce problème devient d'autant plus crucial que les jus à traiter sont pulpeux. Néanmoins, au cours de nos essais de microfiltration, nous avons noté que la viscosité et la teneur en solides en suspension n'étaient pas les seuls facteurs influents et que probablement la composition, la géométrie des particules hydratées en suspension et leur affinité avec la membrane devaient également être pris en compte. Par exemple, un jus de mûre ou d'ananas présente des flux de perméat plus du double de ceux du jus de fruit de la passion, pourtant moins visqueux, et beaucoup moins riche en solides en suspension.

La compréhension des phénomènes qui déterminent les propriétés de résistance de la couche de colmatage en fonction des caractéristiques physico-chimiques du jus et des composés retenus est encore très limitée, et ces facteurs ne peuvent être pour le moment qu'évalués expérimentalement. Il est donc nécessaire pour chaque type de fruit d'effectuer une série d'essais expérimentaux pour étudier le comportement en MFT, en fonction des paramètres du procédé.

Nous avons donc réalisé des études de MFT sur différents jus de fruits pulpeux tropicaux, la plupart très peu étudiés à ce jour (**tableau 8**), et pour chacun d'entre eux, l'effet des paramètres du procédé sur les performances a été évalué et parfois les plus pertinents ont été optimisés.

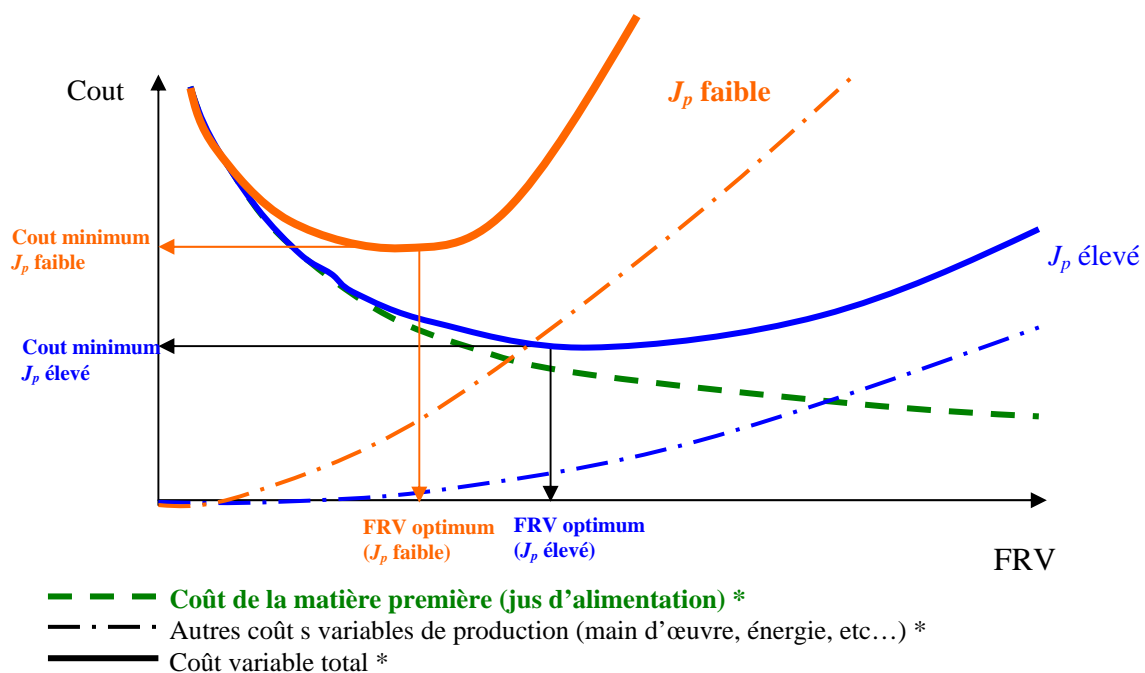
Tableau 8 : Liste des jus de fruits étudiés en MFT

Jus de fruit	Variables étudiées	Référence + partenaire
Fruit de la passion (<i>Passiflora edulis</i> var. <i>flavicarpa</i>)	➤ Spectre des activités enzymatiques ➤ Dose enzyme	➤ Température ➤ PtM [19] [15], Industriel [Univ. Del Valle] (Colombie)
Eau de noix de coco verte (<i>Cocos nucifera</i>)	➤ PtM /Température	[M7] [CITA] (Costa Rica)
Ananas (<i>Ananas comosus</i>)	➤ PtM ➤ Préparations enzymatiques commerciales	➤ Prétraitement ➤ (Centrifugation) ➤ Turbidité [2] [19] Industriel Coopeagrimar [CITA] (Costa Rica)
Banane (<i>Musa acuminata</i> groupe <i>Cavendish</i>)	➤ PtM / Température ➤ Méthodes d'extraction	➤ Turbidité [2] Industriel [CITA] (Costa Rica)
Mûre (<i>Rubus adenotrichus</i>)	➤ PtM ➤ Dose enzyme	➤ Prétraitement (pressage ou raffinage) ➤ Turbidité [2] [15] [CITA] (Costa Rica)
Orange (<i>Citrus sinensis</i>)	➤ Préparations enzymatiques commerciales	➤ PtM [10] [CITA] (Costa Rica)
Noni (<i>Morinda citrifolia</i>)	➤ PtM ➤ Dose enzyme	➤ turbidité [T3] [CITA] [EARTH] (Costa Rica)
Pitahaya (<i>hylocereus</i> spp)	➤ Dose enzyme	[M10] Univ. León (Nicaragua)
Grenadille (<i>Passiflora ligularis</i>)	➤ PtM ➤ Dose enzyme	➤ Prétraitement (centrifugation) ➤ Turbidité [INIAP] (Equateur)
Coqueret du Pérou (<i>Physalis peruviana</i>)	➤ PtM ➤ Dose enzyme	➤ Prétraitement (centrifugation) ➤ turbidité [INIAP] (Equateur)
Melon (<i>Cucumis melo</i>)	➤ PtM, turbidité	➤ Dose enzyme [11] [CITA] (Costa Rica)
Babaco (<i>Vasconcellea</i> spp)	➤ PtM / Température	➤ Dose enzyme [EPN] (Equateur)

Toutes ces expériences, nous ont amené à définir une méthodologie d'étude pour répondre au défi de faire de la microfiltration tangentielle une technologie viable pour les agro-industries des jus de fruit tropicaux. La principale problématique du traitement en MFT des jus de fruit, et de surcroît pulpeux, concerne la densité de flux de perméat (J_p) qui décroît trop rapidement en fonction du facteur de réduction volumique ($FRV = V_{\text{alimentation}}/V_{\text{rétenant}}$). La densité de flux de perméat ($\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) et le FRV sont des expressions physiques, mais elles intègrent néanmoins des variables qui ont aussi un sens sur le plan économique, telles que respectivement, la durée d'élaboration du jus clarifié, l'amortissement de l'investissement et le rendement en jus microfiltré par rapport au jus d'alimentation [15]. Nous pouvons illustrer le problème posé par un graphique (**figure 3**) où peuvent être reportées, en fonction du FRV et par unité de production (ex : litre de jus clarifié), les courbes de coût de la matière première, des autres coûts variables de production et du coût variable total pour deux situations, l'une pour un flux de perméat élevé, l'autre pour un flux faible. Nous observons que la part du coût de la matière première dans le coût total du jus clarifié décroît par définition seulement en fonction du FRV.

La part des autres coûts variables de production dépend exclusivement de l'évolution de la densité de flux et augmente quasi-exponentiellement lorsque celle-ci diminue. La résultante, le coût variable total, présente un minimum pour un FRV optimum au-delà duquel il est antiéconomique de poursuivre la filtration. Cette illustration, valide pour toutes les technologies membranaires dès lors que c'est le perméat qui est valorisé, montre que c'est l'évolution de la densité du flux de perméat (J_p) en fonction du FRV qui détermine la valeur du FRV optimum, et donc le coût variable de production.

Figure 3 : Illustration de la problématique de la microfiltration des jus pulpeux



* par unité de production (ex : litre de jus clarifié)

Ainsi, pour que la production de jus clarifié puisse être compétitive sur le plan économique, il y a deux voies possibles :

1 : Diminuer l'incidence du coût de la matière en valorisant également le rétentat et ainsi ventiler ce coût sur les deux produits issus de la séparation.

2 : Augmenter la densité de flux de perméat aux plus grands FRV possibles pour diminuer la proportion de rétentat qui peut être considéré dans ce cas comme un produit sans valeur.

Au cours de nos recherches, nous avons étudié ces deux alternatives.

III.2.2.1. Stratégie avec valorisation du rétentat

Pour les jus de fruits qui malgré le traitement enzymatique, montrent une faible densité de flux à des FRV faibles, nous avons développé une stratégie de conduite alternative qui brièvement consiste à conduire la microfiltration jusqu'à ce que les caractéristiques physico-chimiques et sensorielles du rétentat demeurent peu différentes du jus d'origine, afin de permettre sa valorisation après pasteurisation thermique par exemple. Ceci est possible, si est atteint un FRV pour lequel la concentration des composés retenus compense leur solubilisation initiale par les enzymes. Nous avons montré par exemple, que pour différents jus de fruit, il est possible d'atteindre un FRV jusqu'à 3,5, puisque à ce FRV la teneur en solides insolubles en suspension (SIS) après une diminution drastique suite à la macération enzymatique, revenait au même niveau de concentration que dans le jus initial [15]. Même si ces SIS résiduels étaient moins riches en pectine et cellulose, et plus riche en lignine, la perception sensorielle n'était pas significativement différente du jus initial, permettant la valorisation du rétentat, après pasteurisation, comme un jus pulpeux normal [57].

Cette stratégie permet de produire simultanément du jus clarifié microfiltré et un jus pulpeux pasteurisé, ce qui permet d'intégrer plus facilement la microfiltration tangentielle dans les agro-industries existantes. Aussi, cette stratégie n'est intéressante que s'il est possible de produire en continu, ce que nous avons testé sur différents jus de fruit. Nous avons observé qu'avec un traitement enzymatique approprié, le flux de perméat demeure constant pour un FRV donné. Ainsi en alimentant en continu avec du jus frais (J_A en l.h^{-1}) et une fois atteint le FRV de consigne, en extrayant simultanément selon la formule suivante juste assez de rétentat (J_X en l.h^{-1}), le flux de perméat peut être maintenu plusieurs heures [10] sans baisse significative.

$$J_X = \frac{J_A}{(FRV - 1)} \quad \text{Equation 1}$$

III.2.2.2. Stratégie pour augmenter la densité de flux de perméat en fonction du FRV

L'augmentation de la densité de flux a été recherchée en utilisant des prétraitements visant à diminuer la viscosité, la teneur en solides en suspension et la turbidité, soit par des procédures mécaniques (méthodes d'extraction plus sélectives, centrifugation), soit par une procédure enzymatique, soit en les combinant. Elle a été aussi recherchée en jouant sur les variables principales du procédé de microfiltration (température et pression transmembranaire). Les connaissances acquises, nous ont amené à établir un protocole d'étude de la microfiltration tangentielle des jus de fruit qui nous permet d'illustrer les stratégies de recherche suivies.

- Choix de la matière première pour réaliser une étude

Etant donné la variabilité des caractéristiques physico-chimique des jus de fruits, le plus souvent tous les essais sont effectués sur des lots homogènes de jus congelé. Nous avons néanmoins observé que la congélation modifie considérablement les performances de la MFT et les résultats obtenus dans ces conditions ne peuvent pas être extrapolés au jus frais. Nous pouvons émettre l'hypothèse d'une modification de la structure des principaux composés colmatants lors de la congélation lente. Ainsi, si initialement au cours de nos recherches, nous avons eu recours à des lots de jus homogénéisés et congelés, notre expérience montre que cette procédure conduit à des résultats très différents de ceux obtenus avec un jus frais.

Néanmoins, utiliser des jus extraits extemporanément pour conduire une étude d'optimisation des variables du procédé mène à des résultats trop variables. Nous avons montré que même pour des fruits obtenus à partir de plantations avec un haut degré de technicité (plantations pour l'export de banane et ananas) [2] où les principales caractéristiques biochimiques des fruits sont maîtrisées, il existe malgré tout, une très grande variabilité (>40%) des caractéristiques physiques des jus, telles que la teneur en solides en suspension et la turbidité, valeurs qui semblent affectées par des facteurs externes incontrôlables (conditions pédo-climatiques, quantité de jus traité, etc..).

Aussi, compte tenu de ce problème, il était nécessaire de rechercher un critère pour différencier l'aptitude des jus à la microfiltration. Au cours de nos récents travaux, nous avons montré que, pour un jus donné, la turbidité du jus d'alimentation était une mesure pertinente de la charge en composés colmatants et que deux jus d'un même fruit ayant une turbidité similaire présentent des profils de densité de flux en fonction du FRV équivalents [2]. La valeur de la turbidité a pu aussi être intégrée dans des modèles pour évaluer la densité de flux en fonction du FRV et optimiser ainsi les variables du procédé. Cette voie, nous permet maintenant de travailler avec des jus frais et de nous affranchir de la variabilité de la matière première comme nous l'illustrerons dans les prochains paragraphes.

- Sélection de la méthode d'extraction du jus

Le choix de la méthode d'extraction du jus est essentiel pour obtenir de bonnes performances en microfiltration. Les procédés choisis doivent permettre à la fois d'obtenir un rendement d'extraction élevé du ou des composés d'intérêt et la concentration la plus faible possible en composés potentiellement colmatants et retenus par la membrane. Si la turbidité est considérée comme un facteur pertinent, pour un rendement souvent équivalent, les techniques d'extraction qui produisent un jus avec la plus faible turbidité possible doivent être privilégiées. Par exemple, nous avons montré que les jus obtenus par pressage présentent des flux de filtration plus élevés que les techniques de broyage et raffinage plus répandues chez les transformateurs à petite échelle [2].

- Sélection de la température maximum du procédé

Dans la plus part des cas, ce sont les étapes de macération enzymatique et de microfiltration qui sont les plus longues du procédé, et qui déterminent la température maximum qui sera appliquée. Compte tenu de l'effet de la température sur la viscosité, il est bien connu en microfiltration tangentielle que, plus la température est élevée, plus les flux de perméat s'accroissent. Pour la macération enzymatique, il existe néanmoins une température limite au delà de laquelle les enzymes peuvent être inactivées (généralement 55°C pour les pectinases et cellulases [17]). Néanmoins, la température maximum est le plus souvent définie par la thermorésistance du composé d'intérêt le plus thermosensible. Par exemple, lorsqu'il s'agit de préserver les notes « fraîches » d'un arôme de fruit, la température maximum doit être déterminée par l'analyse sensorielle, en comparant un jus maintenu à différentes températures pendant la durée total des procédé d'enzymation et de MFT (en moyenne 1 heure) et un jus conservé à basse température. Pour ce type d'expériences conduites pour différents jus de fruits aromatiques, à plusieurs reprises, avec un panel de dégustateurs entraînés, nous avons montré que 37°C correspond à la température limite de traitement. En mettant hors de cause un développement bactérien, nous pouvons émettre l'hypothèse que certains arômes partiellement volatilisés à cette température ont un seuil de détection pour l'homme très faible. Ainsi, pour toutes nos études visant à conserver la qualité sensorielle des jus, la température maximum du procédé a été fixée à 35°C pour conserver une marge de sécurité [10,11,15,19]. Lorsque la conservation de toutes les notes aromatiques n'est pas une priorité, comme dans le cas du jus de banane clarifié, les essais ont été effectués à des températures beaucoup plus élevées (65-70°C) pour augmenter les flux [2].

- Choix de la préparation enzymatique

Sans connaissances préalables des caractéristiques physico-chimiques des composés retenus en microfiltration, la sélection d'une préparation enzymatique appropriée requiert un travail de recherche important que nous avons mené en parallèle aux investigations sur la microfiltration tangentielle. Celle-ci sera présentée dans le paragraphe III.4 de ce rapport.

- Optimisation des variables du procédé de microfiltration

Les deux principales variables du procédé de microfiltration sont la vitesse tangentielle (U) et la pression transmembranaire (PtM). Pour les jus de fruits, il est bien connu que U a toujours un effet positif sur le flux alors que la PtM présente des effets contrastés. Dans notre cas, nous avons choisi, de nous astreindre une limite économique pour la vitesse tangentielle, que nous avons estimé entre 5 et 7 $m.s^{-1}$ (soit une pompe de 20-25 $m^3.h^{-1}.m^{-2}$ de membrane avec une puissance moyenne installée de

2000 à 3000 kW.m⁻²) afin de nous assurer d'un transfert potentiel des résultats au secteur industriel. Au cours de nos recherches, nous nous sommes donc plutôt concentrés sur l'impact de la PtM seule ou en liaison avec d'autres facteurs du procédé tels que la concentration en enzyme [11,19] et plus récemment en fonction de la turbidité du jus d'alimentation exprimée en unité néphélométrique (NTU) [2].

Suite à des campagnes d'essais réalisés chez des industriels, sur des jus de banane, d'ananas, de mûre extraits extemporanément, nous avons montré qu'après la phase de démarrage, la densité moyenne de flux peut être modélisée en fonction du FRV corrigé par la turbidité du jus d'alimentation. En effet, pour les jus pulpeux, la couche de colmatage s'établit très rapidement après le démarrage et gouverne la valeur du flux limite. Il est alors possible de tester des modèles type « polarisation » prenant seulement en compte les transferts perpendiculaires à la surface de filtration, ou de type « mécanistique » prenant en compte additionnellement, les transferts parallèles à la surface de filtration. Les équations de ces deux modèles sont présentées ci-dessous.

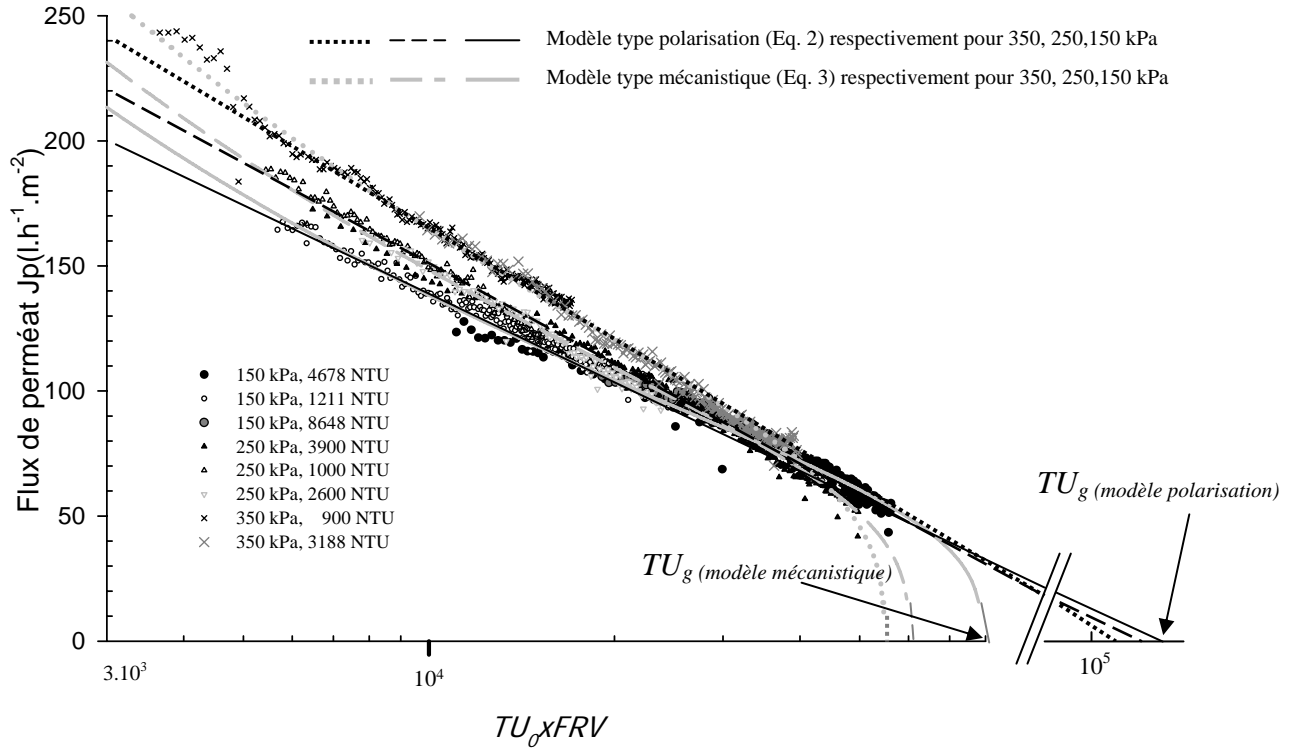
$$\text{Modèle type polarisation } J_p = K \ln \left(\frac{TU_g}{TU_0 \cdot VRR} \right) \quad (\text{Equation 2})$$

$$\text{Modèle type mécanistique } J_p = \left[\left(\frac{3}{2} \right)^2 \left(\frac{D^2 \gamma}{L} \right) \left(\frac{TU_g}{TU_0 \cdot VRR} - 1 \right) \right]^{1/3} \quad (\text{Equation 3})$$

D	Coefficient de diffusion (m ² .s ⁻¹)
J_p	Densité de flux (l.h ⁻¹ .m ⁻²)
K	Coefficient global de transfert de masse (m.s ⁻¹)
VRR	Facteur de réduction volumétrique
γ	Vitesse de cisaillement (s ⁻¹)

Où TU_g est la turbidité estimée du gel de polarisation à la surface de la membrane, TU_0 est la turbidité du jus d'alimentation. Les variables d'ajustement de ces modèles sont respectivement K et TU_0 pour le modèle de polarisation et D et TU_0 pour le modèle mécanistique. Un exemple d'application de ces deux modèles sur le jus de banane est présenté sur la **figure 4**.

Figure 4 : Modélisation du flux de perméat en fonction du FRV et de la turbidité initiale Jus de banane (TU_0) et pression transmembranaire (PtM) ($T = 65 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$; $U = 5 \text{ m s}^{-1}$) [2]



Nous pouvons observer que bien que le modèle mécanistique décrive mieux le flux notamment aux deux extrêmes à très forte et très faible turbidité, l'équation basée sur le modèle de polarisation, est suffisante pour estimer convenablement les flux dans le cadre d'une application industrielle. Ces modèles permettent l'optimisation non seulement du procédé de microfiltration en lui-même, mais aussi des prétraitements comme cela est illustré sur la **figure 5**. Les valeurs de TU_g , puis k ou D respectivement pour le modèle type « polarisation » et mécanistique caractérisent les propriétés de la couche de colmatage. L'impact des prétraitements sur ces caractéristiques peuvent ainsi être évalué.

Par exemple, nous avons mis en évidence comme illustré sur la **figure 5**, qu'il existe une dose de préparation enzymatique optimum qui permet de modifier les caractéristiques de la couche de colmatage (pour le jus d'ananas entre 10 et 20 $\mu\text{L.L}^{-1}$ de Klerzym), mais au delà de cette dose, les propriétés de la couche de colmatage ne changent plus significativement: l'effet positif de l'enzymation sur le flux n'est dû qu'à une diminution de la turbidité initiale, diminution qui peut être obtenue également par une simple centrifugation. Cette représentation permet ainsi, de faire des choix économiques en comparant par exemple, le coût d'une augmentation de la dose d'enzyme avec un prétraitement de centrifugation.

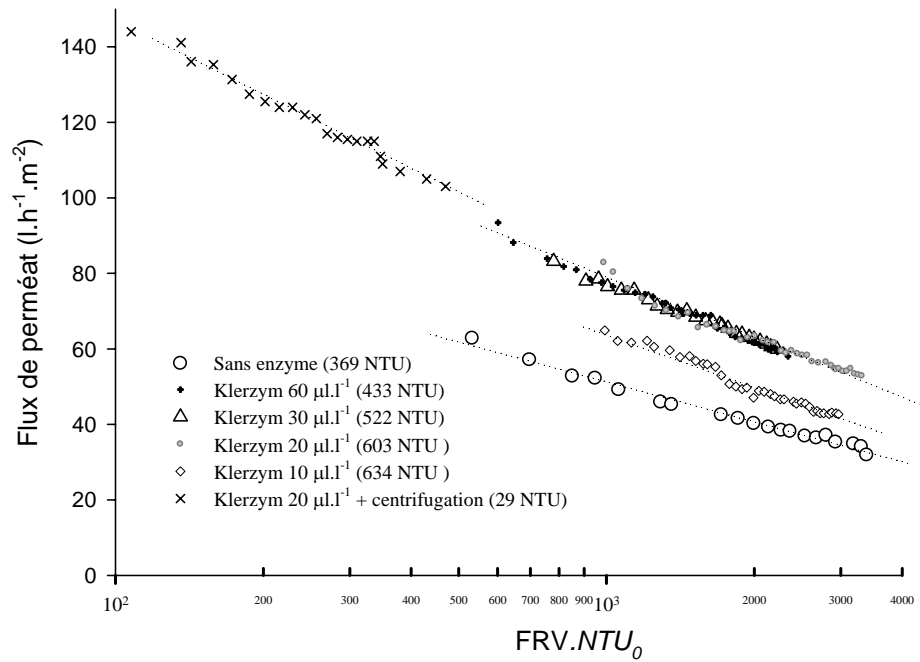


Figure 5: Densité de flux de perméat du jus d'ananas pour différents traitements enzymatiques (Conditions expérimentales: $PtM = 80 \text{ kPa}$, $T = 35 \pm 2^\circ\text{C}$, $U = 5 \text{ m.s}^{-1}$)

Ce modèle s'est révélé aussi un outil pratique que nous avons utilisé à l'échelle industrielle à l'entreprise Coopeagrinar (Zarcero, Costa Rica) sur un équipement de MFT de 1 m^2 , pour la prévision des flux et des FRV à atteindre en fonction de la turbidité initiale de chaque lot de jus d'ananas traité.

III.2.3. Impact de la MFT sur les différents attributs de qualité du produit

L'objectif de la clarification est l'élimination de tous les solides en suspension dans le jus. Ces solides proviennent des fragments de parois cellulaires, des cellules microbiennes (formes végétatives et spores), des grains d'amidon natif, etc... Les plus petits de ces composés, probablement les spores microbiennes, sont retenus par une membrane dont le diamètre des pores est inférieur ou égal à $0,2 \mu\text{m}$. Ceci explique pourquoi la plupart de nos travaux ont donc été effectués en utilisant une membrane avec ce diamètre de pore. Dans ce cas, les perméats ont toujours été limpides avec des turbidités inférieures à 1 NTU pour la plupart des jus. Néanmoins, nous avons constaté aussi la rétention partielle de certaines molécules telles que les caroténoïdes et des composés aromatiques les plus hydrophobes (hydrocarbure terpénique et terpénol). Le tableau suivant recense les différents facteurs de rétention apparents observés au cours de nos recherches pour certains types ou famille de composés.

Tableau 9 : Taux de rétention apparent observés pour différents composés durant la microfiltration tangentielle de jus de fruit sur membrane céramique de 0,2 microns

Caractéristiques	Taux de rétention apparent R_a^a	Référence
Solides insolubles en suspension (SIS)	100 %	[10,11,15,19]
Micro-organismes (flore aérobie totale)	100 %	[10,11,15,19]
Sucres réducteurs	<1 %	[10,11]
Acides organiques	< 1 %	[10,11,15,19]
Acide L- ascorbique	< 7 %	[10,11]
Micronutriments		
- Composés phénoliques totaux	< 1 %	[T6]
- Anthocyanes	< 1 %	[M11,T6]
- Bétacyanines	< 1 %	[M10]
- Elagitannins	< 1 %	[T6]
- Caroténoïdes totaux	>90 %	[10,11,T9]
- β -carotène	> 90 %	[11]
- Lycopène	> 90 %	
Composés aromatiques		
-Ester	<10 %	[10, T6]
-Aldéhyde	<10 %	[10]
-Alcool	<10 %	[10, T6]
- Acides volatiles	<10%	[T3]
-Terpénol	\approx 18 %	[10]
- Hydrocarbure terpénique	\approx 40 %	[10]
Qualité fonctionnelle		
Capacité anti-oxydante hydrophile H-ORAC	<5%	[M11,T3]

^a Le taux de rétention apparent R_a est calculé comme $R_a = 1 - C_{\text{perméat}}/C_{\text{jus alimentation}}$

Les résultats du **tableau 9**, montrent que l'impact de la MFT sur la composition biochimique du perméat et du rétentat dépend de la composition initiale du jus de fruit. En conséquence, certains perméats de jus de fruit pourront apparaître décolorés s'ils étaient initialement riches en caroténoïdes comme l'orange ou le melon, d'autres conserveront leur couleur d'origine si elle était due aux anthocyanes ou aux bétacyanines comme la mûre ou la pitahaya respectivement. De plus, certains perméats ne conserveront pas leur arôme d'origine si celui-ci était dû principalement aux hydrocarbures terpéniques comme la mangue ou le noni, alors que d'autres conserveront les notes fraîches dues aux aldéhydes et esters comme le fruit de la passion, l'orange ou la mûre. Cette variété de résultats illustre l'intérêt de l'application de la microfiltration aux jus de fruits. Si l'innocuité microbiologique est acquise pour tous les perméats, certains jus microfiltrés sur membrane de 0,2 μm , maintiendront une qualité sensorielle, nutritionnelle et fonctionnelle très proche du jus frais, ce qui est une amélioration considérable par rapport aux jus classiques traités thermiquement. Pour d'autres types de jus de fruit, le perméat et le rétentat présenteront des valeurs d'attributs de qualité très différentes du jus initial. Par exemple, la qualité sensorielle peut être considérablement augmentée dans le cas du perméat du jus de noni, fruit aux vertus thérapeutiques mais à l'arôme désagréable, qui après microfiltration est partiellement désodorisé, mais maintient sa qualité nutritionnelle et fonctionnelle [T3]. Pour le jus de melon, ou de pastèque, c'est le rétentat enrichi en β -carotène ou en lycopène respectivement qui présente une augmentation de sa valeur fonctionnelle [11]. Cette

propriété peut aussi être mise à profit pour concentrer ces composés à partir des eaux de lavage de l'industrie des jus, comme celles qui traitent les jus de pomme cajou dans le nord du Brésil. Un travail en collaboration avec l'EMBRAPA est d'ailleurs lancé sur ce sujet dans le cadre du projet PAVUC [T9] pour donner une valeur ajoutée à ces déchets polluants mais riches en caroténoïdes.

La membrane céramique n'interviendrait pas directement dans les phénomènes de répartition moléculaire entre perméat et rétentat car nous avons obtenu des résultats de rétention apparente très similaires lors du fractionnement solide/liquide effectué par centrifugation [T3]. Ces phénomènes de répartition pourraient s'expliquer plutôt par l'affinité ou l'association de certains composés avec la fraction insoluble des jus.

Il est intéressant de noter que les composés d'arôme les plus thermolabiles comme les notes « fraîches » dues aux alcools, aldéhydes et esters demeurent dans le perméat sensiblement à la même concentration que dans le jus initial, alors que les composés les plus apolaires et moins thermolabiles tels que les hydrocarbures terpéniques et terpénols sont justement partiellement retenus par la membrane. Le rétentat correspond donc à une fraction du jus moins sensible à la dégradation thermique et il peut être pasteurisé et re-mélangé partiellement ou totalement au jus clarifié pour compléter son arôme. Ainsi, dans certains cas, comme pour le jus de fruit de la passion, d'orange et de mûre, nous avons montré que la perception sensorielle d'un jus ainsi reconstitué se rapproche de celle du jus initial de façon quasi-imperceptible [10, 11, 24, 25, 35, 37,40, T6, M6] ce qui représente un avantage indéniable par rapport aux techniques de stabilisation classiques.

III.3. CONCENTRATION PAR EVAPORATION OSMOTIQUE (EO)

III.3.1.Contexte et intérêt du sujet

Pour les agro-industries des jus de fruits en zone tropicale, la concentration est un enjeu majeur qui compte tenu de l'éloignement des grands centres de consommation, est un atout essentiel pour rester compétitif sur le marché mondial. Cette opération permet non seulement de réduire considérablement le volume des jus, engendrant des économies de stockage et de transport, mais elle permet aussi une meilleure stabilité des produits. Néanmoins, le fait que les équipements traditionnels de concentration (concentrateur sous vide) ne soient viables économiquement qu'à très grande échelle et que le processus impliquant l'utilisation de chaleur altère la qualité des jus, l'application de la concentration est limitée actuellement aux jus destinés aux marchés les moins exigeants. Ainsi, développer des alternatives de concentration athermique ne présentant pas les inconvénients des procédés classiques devient un enjeu économique très important pour l'industrie des jus de fruits des pays tropicaux producteurs. Les procédés athermiques les plus connus, tels que l'osmose inverse ou la cryoconcentration présentent l'inconvénient d'un faible taux de concentration maximum (Extrait Sec Soluble (ESS) inférieur à $450 \text{ g ESS.kg}^{-1}$), ce qui est insuffisant par rapport aux exigences du marché ($\text{ESS} > 600 \text{ g.kg}^{-1}$). Au cours de travaux antérieurs [57], nous avons montré que des concentrations élevées (jusqu'à $700 \text{ g ESS.kg}^{-1}$) pouvaient être obtenus par EO.

Le principe de l'EO repose sur l'utilisation d'une membrane hydrophobe et poreuse qui permet d'établir une couche gazeuse (en l'occurrence d'air) interposée entre une solution extractante et une solution à concentrer. Le caractère hydrophobe de la membrane interdit les transferts en phase liquide entre les deux milieux, mais permet des échanges gazeux liés à la différence de pression partielle entre les deux interfaces liquide-air. Pour favoriser le transfert de vapeur d'eau, la solution extractante est une saumure saturée, possédant une faible activité en eau. Le gradient de pression de vapeur ainsi généré dans les pores de la membrane entraîne un transfert en trois étapes: (1) l'évaporation des molécules d'eau à l'interface liquide-air de la solution à concentrer, (2) leurs transferts en phase gazeuse dans les pores vers la région de plus faible pression partielle de vapeur, (3) puis la condensation des molécules d'eau à l'interface air-liquide de la solution extractante. Au niveau de la membrane qui est assez fine et poreuse, pour faciliter les transferts de chaleur d'un compartiment à l'autre, le bilan énergétique est neutre et les transferts de matière peuvent s'effectuer sans apport de chaleur additionnel. Comme seuls les composés volatiles peuvent être échangés entre les deux solutions, les composés non volatiles sont préservés de tout effet de la température. En théorie, la limite de concentration intervient seulement lorsque les pressions partielles de vapeur aux deux interfaces s'égalisent, ce qui permet d'atteindre des taux de concentration élevés.

La principale limitation est que cette technologie est relativement récente et elle n'a pas encore suscité l'intérêt des constructeurs de membranes, nous obligeant à utiliser pour nos recherches à l'échelle semi-industrielle pilote des modules et des membranes commerciales développées pour d'autres applications, principalement pour déshydrater et filtrer des gaz. Malgré tout, nous nous sommes focalisés pour nos recherches sur les aspects d'ingénierie du procédé et son impact sur la qualité des jus, ceci dans le but de prouver l'intérêt pratique de l'EO. Les aspects plus fondamentaux de modélisation des transferts d'arôme ont été abordés au sein de notre équipe à Montpellier et de part mon positionnement géographique, il était plus naturel d'évaluer le potentiel industriel du procédé et la qualité des produits générés.

Les divers travaux menés en Colombie, puis au Costa Rica ont fait l'objet de trois stages d'ingénieur et d'un Master [M2]. Ils font actuellement l'objet d'une partie de la thèse d'Oscar ACOSTA [T6].

III.3.2. Performances et ingénierie du procédé

L'équipement d'EO sur lequel ont été effectués nos travaux les plus récents a été construit autour d'un module Microdyne® en fibres creuses en polyéthylène de 0,2 μm de diamètre de pores et 10,2 m^2 de surface membranaire. Des pompes pour la recirculation du côté saumure et du liquide à concentrer ont été mis en place. Nous avons appliqué la concentration par EO à différents jus de fruit microfiltrés (jus d'ananas, d'orange, de melon, de noni, de mûre et eau de coco) pour tenter de mettre en évidence des différences de comportement en fonction de la composition des jus. Tous les jus ont été microfiltrés au préalable, pour éviter d'obstruer les fibres creuses et de générer des pertes de charge importantes qui pourraient impliquer au niveau des pores des pressions supérieures à la pression d'intrusion.

Nous avons alors constaté qu'avec la membrane testée et pour des conditions opératoires standards ($\text{CaCl}_2 = 5,5 \text{ mol.L}^{-1}$, conditions isothermes $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, vitesses de circulation imposées $U_s = 0,01 \text{ m.s}^{-1}$ et $U_j = 0,24 \text{ m.s}^{-1}$ respectivement du côté saumure et jus), tous les jus de fruits préalablement microfiltrés, présentent sensiblement les mêmes valeurs et profils de densité de flux évaporatoire en fonction de l'extrait sec du concentré. En début de concentration, entre 100 et 400 g ESS.kg^{-1} , les flux sont voisins de $0,7 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ($100 < \text{ESS} < 400 \text{ g.kg}^{-1}$) puis ils diminuent pour atteindre $0,55 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à 620 g ESS.kg^{-1} .

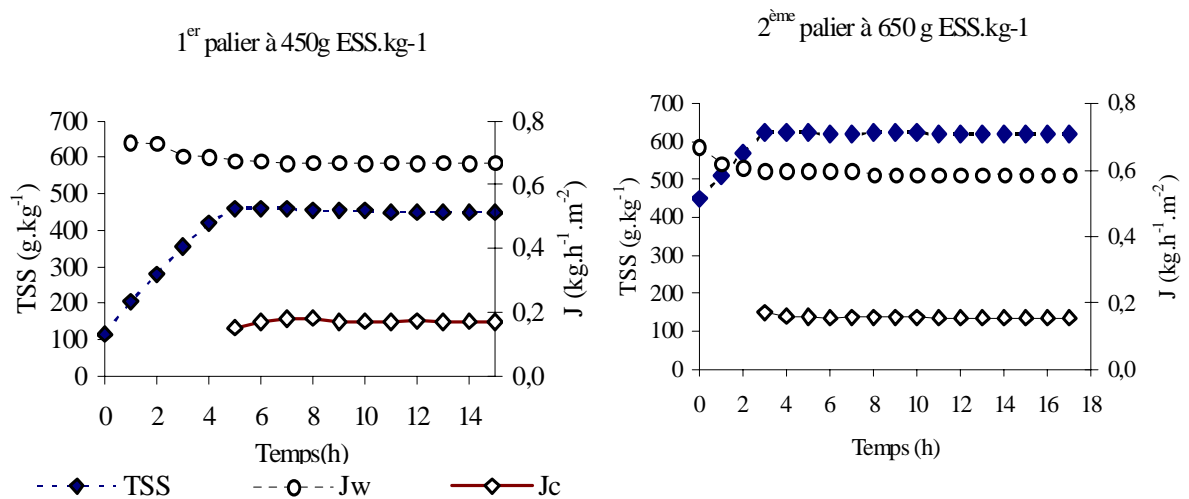


Figure 6 : Résultats expérimentaux des flux obtenus au cours des différents paliers de concentration pour un jus d'orange microfiltré

Aussi, nous avons montré que pour les jus microfiltrés testés, le colmatage des membranes n'est pas mis en évidence même après plusieurs heures d'utilisation comme observé sur la **figure 6** pour le jus d'orange microfiltré [10]. Grâce à cette propriété, il est possible de conduire la concentration par palier. Sur une installation où il est possible de maintenir dans la boucle un ESS constant par alimentation en jus frais et extraction simultanée de concentré (**figure 7**), nous avons conduit une concentration étagée avec au moins deux paliers de concentration à 450 et 650 g.kg⁻¹ d'ESS, et les performances globales de l'opération se trouvent ainsi optimisées [10]. Pour maintenir la concentration constante dans la boucle, le concentré est extrait selon la même formule vue précédemment en microfiltration (**Equation 1**).

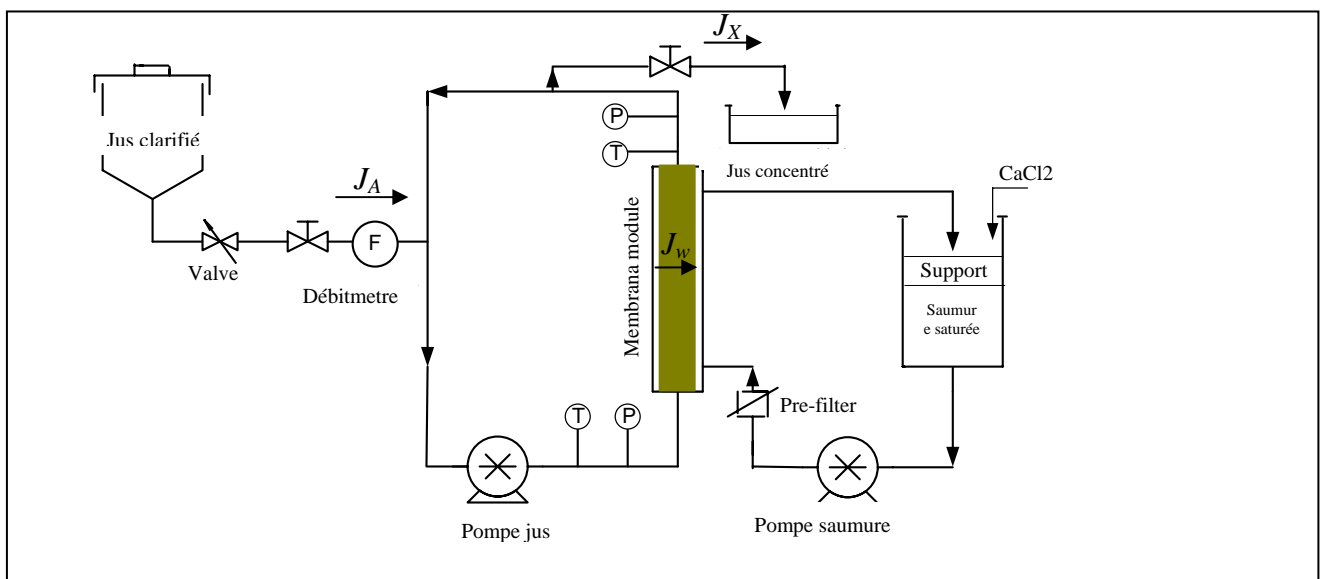


Figure 7 : Représentation schématique de l'installation d'évaporation osmotique

En l'absence de solides insolubles en suspension, tous les jus présentent des caractéristiques rhéologiques similaires pour une même valeur de l'extrait sec soluble (ESS). C'est donc cette valeur qui détermine les caractéristiques de l'écoulement du fluide côté jus, gouvernant ainsi l'épaisseur de la couche limite et les phénomènes de polarisation qui peuvent limiter le flux évaporatoire. Nous nous sommes alors penchés sur les différentes résistances au transfert d'eau schématisés sur la **Figure 8**. En première approximation, nous avons supposé que la résistance côté saumure était négligeable compte tenu du très faible flux évaporatoire, du volume important de saumure et de la vitesse tangentielle utilisée. Nous nous sommes concentrés plutôt sur les résistances côté jus et au sein de la membrane. Pour modéliser le mécanisme, nous avons choisi d'appliquer le modèle diffusionnel moléculaire dans un film stagnant compte tenu de la faible solubilité de l'air en solution aqueuse et le faible libre parcours moyen de la molécule d'eau dans l'air par rapport au diamètre des pores. Nous obtenons alors l'équation suivante :

$$J_w = \left(\frac{3600 \cdot M_w \cdot S \cdot \varepsilon}{\tau} \right) \left(\frac{P_t \cdot D_{w/air}^m \cdot t_m^{(z-1)}}{R \cdot l \cdot t_r^z} \right) \cdot \ln \left[\frac{P_t - P_s^* \cdot a_{ws}}{P_t - P_{mj}^* \cdot a_{wmj}} \right] \quad \text{Equation 4}$$

ou

J_w est le flux massique d'eau à travers la membrane ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)

M_w la masse molaire de l'eau ($0,018 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

P_t la pression absolue dans les pores (Pa)

l l'épaisseur de la membrane

S la surface de la membrane (m^2)

ε la porosité (%)

τ la tortuosité de la membrane (sans dimensions)

R constante universelle des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

z étant une constante de la vapeur d'eau (2,234) à la température de référence ($t_r = 298^\circ \text{K}$ (25°C))

$D_{w/air}^{ta}$ est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air à la température moyenne en $^\circ \text{K}$ (t_m) ($t_m = (t_{jus} + t_{saumure})/2$)

a_{ws} et a_{wmj} l'activité de l'eau respectivement à la surface de la membrane côté saumure et jus.

P_s^* et P_j^* la pression partielle de vapeur de l'eau pure à la température respectivement côté saumure et jus,

Cette équation a été appliquée à une série de données expérimentales obtenues sur de l'eau pure côté jus. Dans ce cas, nous avons évalué la seule variable inconnue du modèle, la tortuosité qui pour une valeur de 2,40, minimise les écarts entre les flux prévus par le modèle et expérimentaux ($3\sigma/Y < 5\%$, $R^2 = 0,96$). Ce modèle a ensuite été utilisé pour évaluer l'activité de l'eau à la surface de la membrane côté jus (a_{wmj}) correspondant aux flux évaporatoires enregistrés. Cette activité de l'eau a alors été comparée avec celle mesurée effectivement dans le jus concentré (a_{wjus}) et les coefficients de transfert en phase liquide au voisinage de la membrane ont été estimés à partir d'une base de données expérimentales importantes (147 séries de données) en ajustant les coefficients a, b et c d'une relation semi-empirique entre invariants de similitude de la forme $Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^c$ pour les conditions suivantes : $500 < Re$ et $Sc \cdot d/L < 300$.

Il est ainsi montré que le coefficient de transfert massique de l'eau dans la phase liquide côté jus (K_{ly}) varie de 3.3 à $20 \times 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ alors que le coefficient de transfert global K_m varie de $1,2$ à $1,8$

$\times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$, pour des nombres de Reynolds relativement faibles de 30 à 500, respectivement pour un jus à 600 et 100g ESS.kg⁻¹. En comparant ces coefficients de transfert, nous avons constaté que la contribution de la résistance liée à la polarisation en concentration ne représentait que 10 % à 35% de la résistance globale respectivement pour un jus à 100 et 600g ESS.kg⁻¹. La résistance au transfert de vapeur d'eau est donc prédominante dans la membrane.

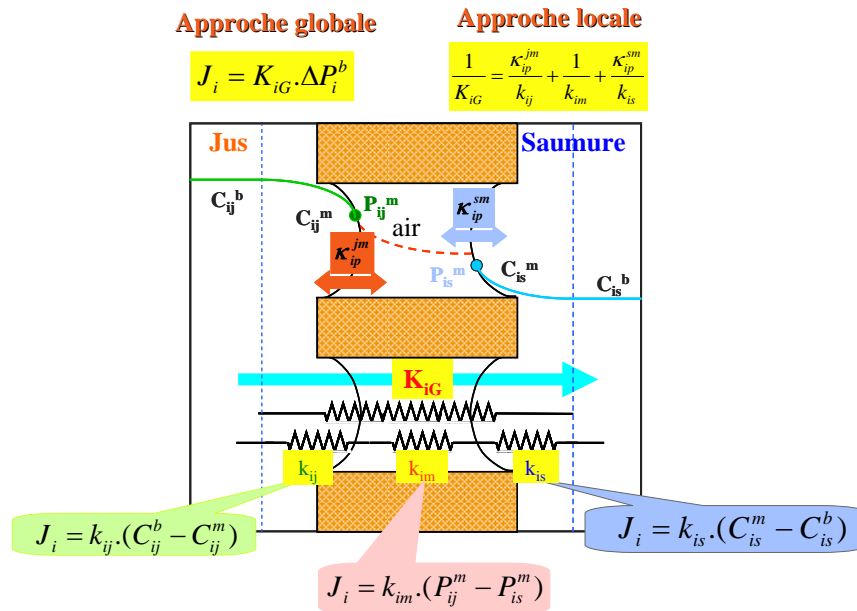


Figure 8 : Représentation schématique des résistances au transfert massique de l'eau en EO

L'épaisseur de la membrane (l), la tortuosité (τ) et la porosité (ϵ) sont autant de facteurs de l'équation 4, qui doivent être optimisés par les constructeurs de membrane. En effet, sur des membranes fines ou le facteur $\epsilon/\tau l$ est élevé ($\epsilon/\tau l = 6,6 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$ pour $\epsilon=80\%$; $\tau=2$; $l=60 \text{ }\mu\text{m}$) disponibles au niveau du laboratoire, sont obtenus des flux évaporatoires 10 fois supérieures à ceux parvenus avec notre membrane plus de dix fois plus épaisse ($\epsilon/\tau l = 0,4 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$ pour $\epsilon=80\%$; $\tau=2,4$; $l=800 \text{ }\mu\text{m}$).

Faute de pouvoir augmenter les performances du procédé en testant de nouvelles membranes, nous nous sommes alors penchés sur la possibilité de coupler ce procédé à différentes sources d'énergies. L'évaporation osmotique peut être conduite sans régénération thermique simultanée de la saumure, mais par simple rajout de sel pour maintenir la concentration à saturation comme illustré sur la figure 7. Le volume de saumure augmente alors au cours de la concentration. La saumure diluée peut être traitée ensuite pour récupérer le sel ou une saumure saturée. Ainsi, tout se passe comme si l'EO servait à transférer sans apport de chaleur l'eau extraite d'une solution très thermosensible (les jus de fruits) à une solution stable thermiquement (la saumure). Celle-ci présente en effet l'avantage qu'elle ne se dégrade pas lors du chauffage même à températures très élevées. Ainsi, cette solution peut être traitée sans précautions particulières et re-concentrée jusqu'à saturation, par chauffage direct en utilisant des sources d'énergie variées telles que le gaz, le bois, ou même le soleil. Par exemple, une

étude parallèle sur l'évaporation solaire de saumures de chlorure de calcium proche de la saturation (menée à l'Université nationale du Costa Rica) a montré qu'il était possible d'évaporer jusqu'à 1 L.m^{-2} d'eau par jour ensoleillé à l'aide d'un simple séchoir solaire constitué d'une base plastique noir coûtant moins de 2 USD.m^{-2} . Ainsi, même si le bilan énergétique n'est pas significativement différent d'un concentrateur sous vide, l'intensité énergétique minimum requise en watt par heure est radicalement différente pour l'EO et permet le couplage avec des sources d'énergie renouvelables peu intenses et moins chères. Ainsi, grâce à cette possibilité l'EO peut être considérée comme une « écotechnologie » qui constitue en termes d'investissement, la seule alternative accessible aux petites et moyennes agro-industries même dans les PVD, pour concentrer des jus de fruits très thermosensibles tout en maintenant leur qualité.

Néanmoins, même si l'intérêt de l'évaporation osmotique pour l'agro-industrie est évident, faute de membranes et de modules mieux adaptés, la faisabilité industrielle reste encore compromise. Nous avons testé d'autres membranes commerciales qui ne se sont pas avérées très probantes jusqu'à ce jour. Pourtant, la résolution de ce problème est primordiale pour pouvoir augmenter significativement les performances et assurer ainsi définitivement la faisabilité technique de ce procédé de concentration innovant.

III.3.3. Qualité des concentrés

L'impact sur la qualité des concentrés obtenus par évaporation osmotique a été évalué pour différents jus de fruit préalablement microfiltrés (fruit de la passion, orange et melon). Le résumé de notre expérience montre pour les composés non-volatiles majeurs, des pertes très peu significatives dues directement au procédé. Néanmoins, il est nécessaire de prendre des précautions particulières pour la conduite du procédé compte tenu du temps long de la concentration et de la nature des jus (présence d'enzymes endogènes actives, micro-organismes, oxygène dissous). Une conduite en batch de l'évaporation osmotique sur une installation avec un rapport important du volume mort sur le flux évaporatoire moyen, peut provoquer des pertes importantes compte tenu du temps de séjour moyen qui peut durer plus de 10 heures pour atteindre 650 gESS.kg^{-1} . Hors, il faut limiter ce temps principalement aux faibles degrés de concentration, lorsque l'activité de l'eau est trop faible pour limiter l'action des enzymes endogènes et des micro-organismes. Dans ce cas, en plus de réduire au maximum le rapport du volume mort sur le flux évaporatoire moyen, la conduite en continu et éventuellement étagée, permet également de mieux préserver la qualité.

Comme illustré sur la **figure 6**, un palier à 450 gESS.kg^{-1} correspondant à une activité de l'eau inférieure à 0,9 peut être atteint en 5 heures avec remplissage initiale de la boucle puis alimentation continue en jus à environ 100 gESS.kg^{-1} . Lorsque le palier est atteint, le concentré est ensuite extrait

en continu suivant l'**équation 1** pour maintenir constante la valeur de la concentration dans la boucle et ce concentré est ensuite utilisé pour alimenter une nouvelle boucle avec un palier à 650gESS.kg^{-1} . Lorsque ce premier palier est atteint, le jus d'alimentation qui pénètre dans la boucle est mélangé quasi-instantanément au concentré à 450gESS.kg^{-1} et ainsi, l'étape critique où le jus est exposé longtemps à des a_w proche de 1, est évitée.

Dans ces conditions spécifiques, les pertes des composés non volatiles les plus thermosensibles, l'acide ascorbique et déhydroascorbique (vitamine C) sont inférieures à 10% pour le jus d'orange et de melon microfiltrés [10,11]. Aucune perte significative des glucides et acides organiques n'est mise en évidence. Par contre, seulement pour le melon, nous avons mis en évidence une perte de près de 30% des composés phénoliques dont certains pourraient éventuellement être adsorbés sur la membrane. La couleur des jus concentrés reconstitués n'est pas significativement différente du jus microfiltré initial. Ces constats sont tout de même beaucoup plus favorables que pour les jus concentrés sous vide à l'échelle industrielle.

Quant à la qualité aromatique des concentrés, là encore, nous avons montré qu'elle dépend du mode de conduite. En utilisant une configuration batch avec régénération thermique continue de la saumure et sans précaution particulière, les pertes en composés d'arôme peuvent être très conséquentes (60 à 80%) principalement pour les esters. Au contraire, en utilisant une saumure régénérée par simple ajout de sel pour maintenir la concentration à saturation, les pertes en arôme sont plus faibles et diminuent au cours de la concentration à mesure que la saumure se charge en composés d'arôme comme illustré sur la **figure 9**. Grâce à cette stratégie, le système évolue progressivement vers un état d'équilibre où la force motrice aux transferts des composés d'arôme tend vers une valeur minimale.

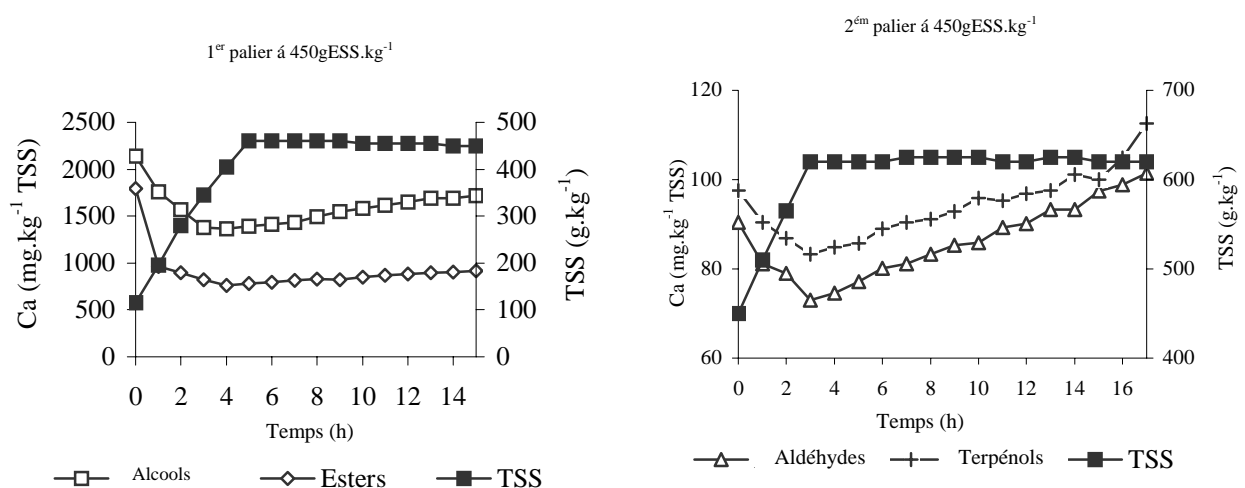


Figure 9 : Exemples de cinétique de concentration de composés d'arôme (Ca) pendant le traitement de jus d'orange par évaporation osmotique avec régénération de la saumure par ajout de sel

Nous avons aussi montré qu'en saturant préalablement les sites d'adsorption des arômes sur la

membrane par simple passage d'un faible volume de jus qui est ensuite écarté, les pertes globales d'arôme sont aussi considérablement réduites [10]. L'ensemble de ces deux stratégies appliqué au jus d'orange microfiltré a permis de mettre en évidence pour un concentré à 620g ESS.kg⁻¹, des pertes globales d'arôme très faibles, inférieures à 13% par exemple, pour les esters [10]. Ce jus concentré redilué est alors comparable sur le plan sensoriel au jus initial microfiltré.

Aussi, pour obtenir des concentrés légèrement pulpeux, il est possible de rajouter une fraction du rétentat obtenu après microfiltration et pasteurisé. Dans ce cas, le concentré s'enrichit considérablement en hydrocarbures terpéniques et il peut être comparé sur le plan de la composition de l'arôme au jus d'orange pulpeux. Par rapport au concentré industriel de jus d'orange obtenu par concentration sous vide même avec récupération d'arômes, la qualité est considérablement améliorée [10]. Pour le jus d'orange, premier jus de fruit concentré, en volume et en valeur, ce constat est très intéressant. Néanmoins, la stratégie demeure relativement complexe et s'il était possible de s'affranchir de la microfiltration, la concentration par évaporation osmotique gagnerait en simplicité.

Devançant le développement de modules et de membranes adaptés pour le traitement industriel des jus pulpeux, nous nous sommes penchés sur le problème posé par la stabilité microbiologique d'un jus qui serait traité sans aucun apport de chaleur. Nous avons déjà noté au cours de travaux antérieurs [57,26] que la conduite de l'EO en continu à des paliers de concentration élevés permettait de diminuer la charge microbienne. L'hypothèse émise était que le jus d'alimentation en pénétrant dans la boucle de concentration subit une augmentation quasi-instantanée de la pression osmotique ce qui peut être traumatisant pour certains micro-organismes. Néanmoins, certaines bactéries capsulées telle que *Bacillus cereus* paraissaient insensibles [26]. Nous avons alors décidé d'étudier le couplage de l'EO avec les ultra-sons pour tenter de fragiliser les cellules et les rendre plus sensibles à l'augmentation de pression osmotique. Cette étude a été réalisée au niveau du laboratoire en simulant l'élévation instantanée du niveau de concentration de jus préalablement traités avec de faibles doses d'ultrasons. Nous avons montré que les micro-organismes *Shigella spp*, précisément isolés de cas de contamination du jus d'orange frais, étaient détruit plus ou moins intensément en fonction du temps de sonication et de stockage du jus concentré [6]. Un plan d'expériences avec ces variables, a permis de mettre en évidence une relation pour laquelle au moins 5 log de réduction sont obtenus, valeur suffisante pour envisager l'approbation de « l'osmosonication » comme technique possible de destruction des microorganismes. D'autres essais sont actuellement en cours pour vérifier l'applicabilité à d'autres micro-organismes pathogènes dont des capsulés et à la flore typique contaminant le jus d'orange et de mûre [T5].

III.4. TRAITEMENTS ENZYMATIQUES

III.4.1.Contexte et intérêt du sujet

L'objectif recherché pour l'application de préparations enzymatiques aux jus de fruit est d'obtenir différents effets technologiques. Par exemple, abaisser la viscosité des purées de fruit est l'un des principaux effets recherchés lorsque des pectinases sont appliquées. Dans notre cas, en prétraitement avant la microfiltration tangentielle, elle est utilisée pour augmenter les rendements d'extraction en jus, abaisser la viscosité, la teneur en solides insolubles en suspension des jus et la turbidité. Tous ces effets technologiques sont obtenus à l'échelle moléculaire par l'hydrolyse de macromolécules qui constituent la paroi cellulaire des fruits. L'étude du traitement enzymatique revêt ainsi au moins deux aspects, l'optimisation des variables du traitement enzymatique (dose, température, temps d'action) et la sélection du profil des activités enzymatiques présentes.

Le premier aspect de l'optimisation des variables du procédé peut s'effectuer à l'aide de plan d'expériences directement sur le jus en fonction d'un facteur réponse donné. Le deuxième aspect est plus complexe, car il nécessite au préalable la caractérisation et l'isolation des macromolécules de la paroi, et la disponibilité de différentes activités enzymatiques purifiées. La purification des activités enzymatiques a été tentée au cours de travaux antérieures [18], mais nous sommes finalement revenus à une stratégie d'étude plus pragmatique en utilisant des préparations commerciales existantes possédant des profils variés que nous avons testés sur les parois cellulaires isolées préalablement caractérisées. De même, durant un temps, nous avons travaillé sur l'immobilisation des enzymes pectinolytiques et cellulolytiques [17, M4] sur des supports bon marché de chitine et chitosane car l'inadéquation des préparations commerciales au traitement des fruits tropicaux et leurs coûts élevés, justifiait cette approche. La chute du prix des préparations enzymatiques pour l'industrie des jus de fruit nous a amené à ne plus poursuivre cette voie.

Au total, toutes ces études ont fait l'objet de plusieurs travaux de Master [M1,M4,M5,M9,M10,M11] et une partie de deux thèses [T1,T3].

III.4.2.Principaux résultats

Les parois cellulaires précipitées sélectivement dans l'alcool (MIA), et purifiées si nécessaire pour écarter l'amidon et les protéines cytoplasmiques doivent être caractérisées pour évaluer le contenu en lignine, pectine soluble et insoluble dans l'eau, cellulose, hémicellulose, protéines pariétales et déterminer les teneurs de tous les sucres neutres (mannose, rhamnose, xylose, galactose etc...) qui les composent. C'est ainsi, que nous avons caractérisé les parois cellulaires de nombreux fruits tropicaux

dont la cherimole [5, 59], le fruit de la passion [57,14], la mûre [M11], la mangue [59], la goyave [59], la pitahaya [M10], la banane [M1], le corossol [28], principalement en collaboration avec l'université del Valle en Colombie et l'INIAP d'Equateur.

La connaissance de la composition des parois permet d'orienter le choix des préparations enzymatiques commerciales lesquelles doivent être aussi caractérisées du point de vue des activités enzymatiques présentes. En collaboration avec l'INIAP d'Equateur et l'Université del Valle en Colombie, près de 30 préparations commerciales ont été caractérisées pour leurs activités pectinases (pectine-lyase, pectinesterase, polygalacturonase), cellulases (endo et exo-cellulase) et quelques activités secondaires (xylanase, exo-arabinase, mannase, galactanase). Ces préparations enzymatiques une fois caractérisées ont été distribuées entre les différents partenaires en Colombie, Costa Rica et l'Equateur pour réaliser les essais. Des parties de cette base de données ont été publiées dans différents articles [5, 14, 18].

Si les parois des fruits sont très riches en pectines hautement méthylées ou en cellulose, il est préférable d'utiliser une préparation contenant respectivement plus d'activité pectine-lyase ou de cellulase. Pour solubiliser les SIS d'un fruit riche en pectine, cellulose et hémicellulose, il vaut mieux utiliser une préparation équilibrée en pectinase, cellulase et autres activités secondaires choisies en fonction des sucres neutres prédominants. Néanmoins, il est impossible de préciser d'avantage le choix d'une préparation enzymatique à partir de la seule connaissance de la composition des parois du fruit et des activités enzymatiques mises en jeu. A cause de phénomènes synergiques mis en évidence entre les activités [18], pour définir les doses de chaque activité principale, il est nécessaire de mettre en place des tests expérimentaux. Nous avons choisi pour cette étape de travailler directement sur la matière insoluble dans l'alcool (MIA) afin de mieux pouvoir observer l'effet des différentes activités enzymatiques sur leur substrat partiellement isolé (MIA). La détection spécifique des acides uroniques et des sucres neutres libérés dans le surnageant après hydrolyse enzymatique est alors possible, et leurs concentrations peuvent être utilisées comme facteurs de réponse pour optimiser les variables du procédé telles que le type d'activités à mettre en jeu, la dose de chaque activité, le temps d'enzymation, et la température. Les résultats peuvent ensuite être transposés au niveau du jus de fruit connaissant sa teneur en MIA. Nous avons appliqué cette stratégie à différents fruits [5, T3, M1, M5, M9, M10, M11] parfois en utilisant des plans d'expériences type centrale composite (PECC) pour déterminer la dose et le temps d'application optimum et sélectionner ensuite des préparations enzymatiques commerciales. A titre d'exemples, nous avons montré que le vieillissement du noni qui traditionnellement dure jusqu'à 8 semaines par l'action d'enzymes endogènes, ce qui pose également le problème de la production de méthanol, pouvait être substitué par un traitement enzymatique d'une heure en améliorant très sensiblement la qualité sensorielle [9]. Aussi, à partir d'une pulpe très

visqueuse de cherimole, il est possible d'obtenir différentes consistances comme illustré sur la **figure 10** afin d'élaborer une boisson 100 % jus ou une purée consistante pour bébé [5].

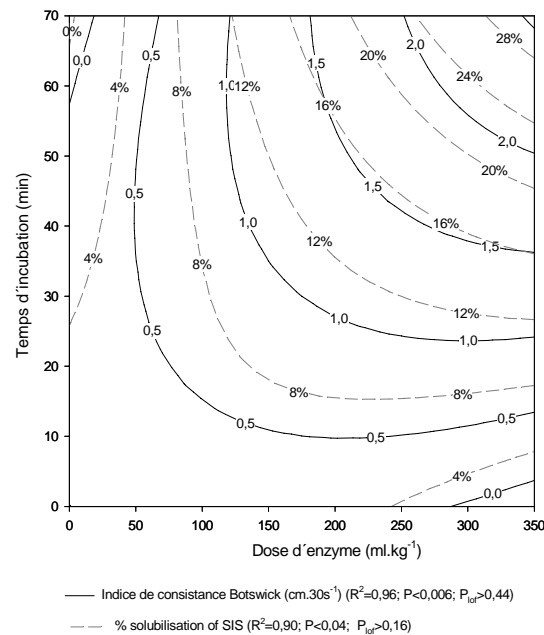


Figure 10: Graphique de contour de l'indice de consistance Bostwick et du pourcentage de solubilisation des SIS pendant le traitement enzymatique de la pulpe de chérimole [5]

En tout état de cause, nous pouvons retenir qu'avec une préparation enzymatique bien choisie, tout en suivant des conditions extrêmement douces de traitement (température $<35^{\circ}\text{C}$), il est possible d'atteindre des niveaux d'hydrolyse des polysaccharides pariétaux très proches de ceux obtenus dans des conditions beaucoup plus drastiques par hydrolyse chimique acide. Aussi, une préparation idoine permet d'obtenir l'effet technologique escompté en moins d'une heure de traitement avec des doses faibles ($<150 \mu\text{L.L}^{-1}$) ce qui fait du traitement enzymatique une opération effective et très bon marché.

III.5. DESHYDRATATION PAR FRITURE

III.5.1. Contexte et problématiques

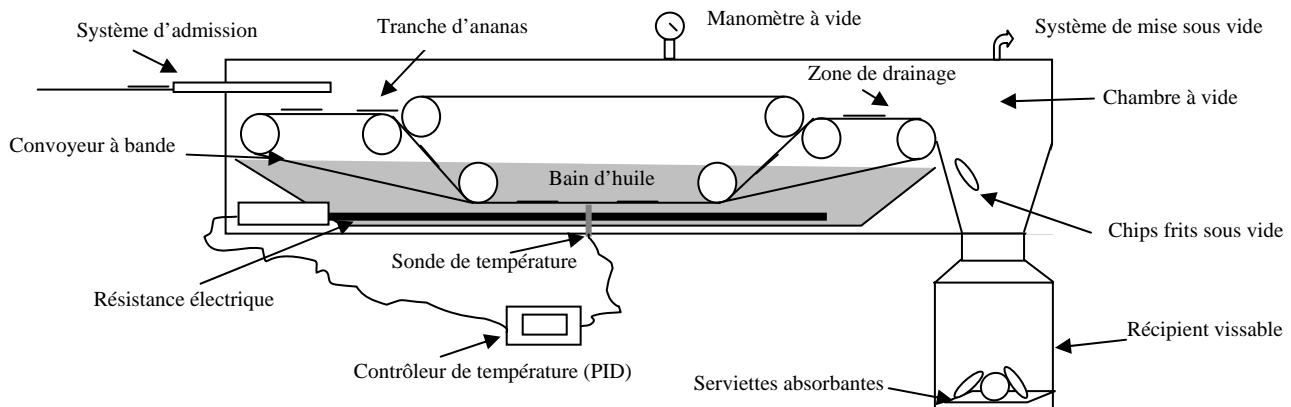
Compte tenu des modifications du mode de vie dans tous les pays du monde, l'offre de produits de grignotage se multiplie. Dans le même temps, confronté aux problèmes de santé publique, il existe des pressions de la part des autorités et consommateurs pour que ces produits aient aussi un intérêt nutritionnel au-delà d'un simple apport énergétique. Les chips de fruits permettent de répondre à cette préoccupation du marché mais ils doivent néanmoins être de couleur attrayante et de texture croquante. Nous avons choisi d'étudier l'opération de déshydratation par friture pour tenter d'obtenir des produits intéressants de ce point de vue.

La friture peut être considérée comme une technique de déshydratation, qui permet d'évacuer l'eau du produit très rapidement (en quelques minutes) en générant le plus souvent une texture aérée due au déplacement de l'eau à ébullition qui laisse en s'échappant de nombreuses cavités. L'huile possède un point d'ébullition élevé par rapport à l'eau permettant tout au long de l'opération de maintenir un différentiel de température entre l'huile et l'eau du fruit, entretenant une importante force motrice qui accélère les transferts d'énergie. Cette opération appliquée à la production de chips de fruit pose néanmoins de nombreux problèmes en termes de mise au point des procédés et d'impact sur la qualité.

Contrairement aux produits amylacés (pomme de terre, manioc, plantain vert, etc...) qui peuvent être déshydratés ou frits tout en conservant une couleur blonde attrayante, les chips de fruits mûrs, riches en sucres réducteurs brunissent rapidement dû aux réactions de Maillard.

Pour limiter ces réactions, il existe au moins deux alternatives : soit diminuer la température du produit soit écourter le temps de friture. La température du produit pendant la friture peut être limitée en réalisant la friture sous vide, ce qui permet d'abaisser la température d'ébullition de l'eau. Le temps de friture peut aussi être considérablement écourté si un prétraitement de déshydratation est réalisé au préalable pour diminuer la teneur en eau du produit avant friture. Nous avons étudié ces deux alternatives en construisant un équipement de friture sous vide (**Figure 11**) et en réalisant le couplage de la friture avec la déshydratation osmotique. L'impact de ces procédés sur la qualité des fruits a été mis en évidence pour quelques marqueurs de qualité.

Ces thèmes ont été abordés dans le cadre de plusieurs sujets de Master [M3, M6, M12] et deux thèses [T4, T7] dont une en cours, en collaboration entre le CIRAD, Montpellier SupAgro et le CITA du Costa Rica.

Figure 11: Schéma de l'équipement de friture sous vide continu

III.5.2.Principaux résultats obtenus et perspectives

Nous avons montré que la friture sous vide permet effectivement d'obtenir des chips de fruits croquantes qui conservent une couleur attrayante. Au vide appliqué (26 kPa), la température d'ébullition de l'eau est d'environ 56°C et cette température se maintient tout au long du processus dans les parties du fruit encore hydratées. A l'aide de plans d'expériences nous avons étudié dans ces conditions l'impact des variables telles que la température du bain d'huile et le temps de friture sur différents marqueurs de qualité. Aux températures optimales du bain d'huile (112-118°C) et un temps de friture entre 5 et 6 minutes, des tranches fines (2,5 mm) d'ananas, peuvent être déshydratées jusqu'à une teneur en eau résiduelle d'environ 5% tout en préservant une couleur blonde attrayante [4]. Les réactions de Maillard sont limitées même sur les bords des chips lesquels, déshydratés plus rapidement que le cœur, tendent vers la température du bain d'huile. Nous avons même constaté que si la teneur en vitamine C (acides ascorbique et déhydroascorbique) diminue considérablement au cours de la friture, une teneur résiduelle importante peut être conservée dans les chips d'ananas (115 mg.100g⁻¹ bs à comparer avec 450 mg.100g⁻¹ bs pour l'ananas frais). Nous avons aussi noté que les composés phénoliques totaux déterminés avec la méthode de Folin et corrigés de l'interférence de la vitamine C, tendent eux à augmenter significativement plus particulièrement en fonction de la température. Nous ne pouvons émettre à ce stade que des hypothèses sur la nature de ces composés provenant probablement des résidus des réactions de Maillard. En conséquence, la capacité antioxydant hydrophile (H-ORAC) affectée par la destruction de la vitamine C, mais augmentée par l'apparition de composés phénoliques présente une tendance plus complexe et atteint un minimum encore appréciable (28 μmole Trolox.g⁻¹ bs contre 110 μmole Trolox.g⁻¹ bs pour l'ananas frais), précisément lorsque la chips présente par ailleurs la meilleure qualité globale. L'intérêt nutritionnel de ces chips tient aussi à leur basse teneur en huile résiduelle (<20% bs) critère de qualité important qui pourrait être amélioré par des post-traitements (centrifugation, etc..) [4]. Malgré un coût d'investissement beaucoup plus

important, la friture hypobarique permet de travailler avec des températures du bain d'huile de 30 à 40°C plus basse qu'en friture à pression atmosphérique, ce qui permet également de mieux conserver la qualité de l'huile.

La deuxième alternative que nous avons étudiée, consiste à coupler à la friture à pression atmosphérique une étape de pré-déshydratation, en l'occurrence la déshydratation osmotique. Dans ce cas, la réduction de la teneur en eau à l'entrée de l'opération de friture est recherchée. Ce couplage impose l'optimisation de nombreuses variables dont le type de solution extractante à utiliser, la teneur en eau au début du processus de friture, etc....Ce problème a été traité à la fois par l'application de plans d'expériences pour mettre en évidence les variables prépondérantes mais aussi en terme de cinétique de réaction. Un premier plan d'expériences de type Box-Benken avec différents variables nous a permis de fixer l'épaisseur de la tranche (2 mm), la concentration en sucre du bain de déshydratation osmotique (500 g d'ESS.kg⁻¹) et sa durée (45 min). Les variables du procédé de friture (temps et température) ont ensuite été optimisées en fonction de certains marqueurs de qualité.

Pour une température du bain d'huile de 135°C et 6 minutes de friture, des chips croquantes et de couleur « blonde » attrayante, sont aussi obtenues. La différence la plus marquée avec la chips obtenue par friture sous vide est la saveur plus sucrée et la texture. Comme pour la friture sous vide, les chips présentent une teneur en vitamine C résiduelle relativement importante ($\approx 45 \text{ mg.100g}^{-1}$ bs), une teneur en composés phénoliques augmentée probablement à cause de la présence de composés néoformés et une capacité antioxydante toujours plus faible que dans le fruit mais qui demeure relativement importante (16 $\mu\text{mole trolox.g}^{-1}$ bs). La teneur en huile des chips préalablement déshydratés dans une solution sucrée est moindre que les chips directement frites sans prétraitement et même par rapport à celles frites sous vide (40 à 50% moindre) [T4]. La teneur en huile de ces chips est d'environ 10%, ce que nous pouvons tenter d'expliquer à l'aide de l'image du microscope électronique (**Figure 12**) où il est possible d'observer des pores bouchés par une fine couche de sucres cristallisés, alors que les pores des chips frites sous vide sans prétraitement sont ouverts.

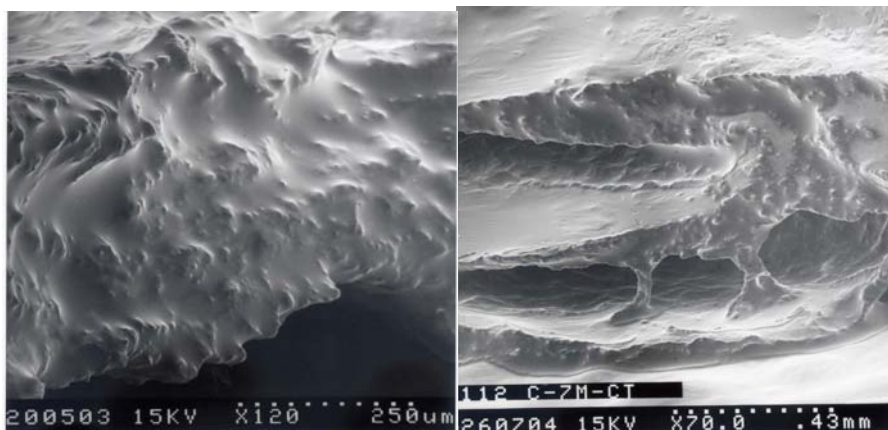


Figure 12 : Coupe transversale de chips d'ananas osmo-déshydratées puis frites à pression atmosphérique (A) et frites sous vide sans déshydratation osmotique préalable (B)

Le problème posé et non résolu pour l'optimisation des variables du procédé concerne l'évaluation de la texture, qui est un facteur essentiel de la qualité d'une chips. Nous avons utilisé en vain les tests de compression mécanique couplés ou non à l'analyse du son. Cette approche nous a permis d'établir une échelle de dureté, mais celle-ci ne s'est pas avérée dans notre cas représentative de la « croquance ». Seule l'analyse sensorielle a permis de faire une distinction entre chips croquantes et non croquantes, mais aucune échelle n'a pu être construite. Contrairement aux chips riches en amidon où la dureté évoluerait dans le même sens que la « croquance », dans notre cas, il semblerait nécessaire d'évaluer conjointement la vitesse d'imprégnation de la salive et de la perte de la fracturabilité des chips, ce qui est difficile à mettre en œuvre sur le plan pratique.

La déshydratation et imprégnation par immersion permet aussi la formulation de nouveaux produits, aspect que nous avons également étudié pour obtenir des chips à partir de fruits qui ne possèdent pas une structure ferme. Nous avons utilisé une base pecto-cellulosique naturelle (la papaye verte) pour y imprégner des jus de mûre ou de fruit de la passion. Cette voie nous a permis de soulever de nouvelles questions de recherche qui sont actuellement à l'étude dans le cadre d'une thèse de Doctorat [T7]. En effet, l'imprégnation de molécules comme les polyphénols dont les anthocyanes permet ensuite d'étudier les cinétiques de dégradation de ces composés à hautes températures en fonction de différents paramètres dont l' a_w par exemple. A l'aide d'une cellule développée spécifiquement pour établir des traitements isothermes, des modèles de dégradation thermique à hautes températures, très peu étudiés dans la littérature scientifique, pourront être générés afin de nous permettre d'optimiser le procédé de friture seul ou couplé avec la déshydratation osmotique.

III.6. AUTRES PROJETS DE RECHERCHE MENES

III.6.1.Caractérisation des fruits tropicaux

Parallèlement au travail effectué sur les aspects technologiques, je participe aux recherches sur la caractérisation des micronutriments des fruits tropicaux et de leur potentiel antioxydant. J'ai par exemple contribué à l'adaptation de la mesure du pouvoir antioxydant H-ORAC au sein de l'Université du Costa Rica, ainsi qu'à la mise au point de différentes techniques d'analyses spécifiques, comme la mesure des polyphénols, caroténoïdes totaux, anthocyanes et betacyanines. J'ai aussi recherché la collaboration de collègues de notre UMR pour la caractérisation plus spécifique de certains composés à l'aide de techniques chromatographiques dont HPLC-DAD et HPLC-MSⁿ. Aussi, certaines de ces méthodes ont été transférées à l'Université du Costa Rica pour pouvoir les utiliser sur place.

La mise au point et la validation de ces méthodes d'analyse est en effet essentielle pour accompagner le processus de développement des technologies innovantes décrites précédemment. Dans le même temps, ces études de caractérisation des fruits tropicaux de différentes variétés et à différents états de maturité, sont à l'origine de diverses publications et communications effectuées en collaboration [1,3,7,8,22,32]. Ces différentes études constituent une base de données sur la composition en micronutriments des fruits tropicaux.

Aussi, dans le cadre du projet PAVUC, nous nous sommes intéressés aux moyens de mieux mettre en évidence l'impact fonctionnel du jus de mûre sur la santé en analysant le pouvoir antioxydant du plasma sanguin collecté sur des volontaires sains après ingestion [m2]. Les essais effectués avec un jus de mûre microfiltré montrent un pic du pouvoir antioxydant dans le plasma, 1 heure après l'ingestion. Aussi, il a été montré que l'ingestion régulière du jus pendant une semaine, au cours de laquelle les volontaires sont soumis à un régime alimentaire riche en glucides et lipides, permet de diminuer significativement la concentration en triglycérides par rapport au même volontaire consommant de l'eau sucrée. Ces résultats qui confortent notre hypothèse que le jus microfiltré conserve son potentiel fonctionnel, sont actuellement en cours de publication.

III.6.2.Désacidification de jus de fruit par électrodialyse

Suite à mon travail de thèse sur le jus de fruit de la passion, j'avais noté que l'utilisation du jus de fruit de la passion était considérablement limitée à cause d'une acidité trop importante. En collaboration avec Montpellier SupAgro et l'Institut Européen des Membranes (IEM, Montpellier), un travail de thèse d'un professeur de l'Ecole Polytechnique de Quito en Equateur a été alors lancé sur le

thème de la désacidification par électrolyse [T2]. Ce travail a principalement consisté à rechercher les conditions optimales de traitements en terme de performances et d'impact sur la qualité en utilisant deux configurations d'électrolyse avec des membranes homopolaires et bipolaires à l'échelle laboratoire et pilote semi-industriel. Ce travail a montré que l'électrolyse permettait de séparer jusqu'à 70% des acides organiques des jus sans affecter la couleur, excepté pour les fruits riches en anthocyanes comme la mûre. Par contre sur le jus de fruit de la passion, les résultats sont plus probants sur le plan sensoriel, car la couleur ainsi que l'arôme du jus ne sont pas affectés significativement [13] contrairement à la méthode de désacidification utilisant des résines échangeuses d'ions [12]. Ces résultats ont été obtenus sur des jus préalablement microfiltrés car l'application aux jus pulpeux posait trop de problèmes hydrodynamiques. Ainsi, en couplage avec la microfiltration tangentielle, l'électrolyse apparaît comme une technologie de désacidification efficace, potentiellement intéressante pour l'industrie.

III.6.3. Fractionnement des jus de fruits tropicaux par ultrafiltration et nanofiltration

Depuis, un an nous avons initié dans le cadre d'une thèse de Doctorat [T6], un travail sur le fractionnement du jus de mûre tropicale (*Rubus adenotrichus*) par ultra et nanofiltration. La mûre tropicale de montagne présente des teneurs importantes à la fois en anthocyanes et en ellagitannins. Ces derniers composés, assez rares dans l'alimentation, présentent un intérêt important sur le plan nutritionnel et fonctionnel. Durant cette première année, plus d'une dizaine de membranes organiques d'ultra et nanofiltration ont été testées sur un pilote de laboratoire. Nous avons d'abord constaté que malgré une masse moléculaire relativement faible (<2800 Da), le taux de rétention des ellagitannins est proche de 100 % pour toutes les membranes dont le pouvoir de coupure est compris entre 1 et 50 kDa. Pour une membrane de 150 kD, celui-ci évolue entre 70% à 500 kPa et 95% à 3000 kPa. Par contre, pour les anthocyanes beaucoup plus petits (<500 Da), il est obtenu pour toutes les membranes testées de 1 à 150 kDa, des taux de rétention compris entre 60 et 90% à 500 kPa et entre 85 et 100% à 3000 kPa respectivement. Les taux de rétention sur des membranes de nanofiltration sont encore plus importants. En jouant sur les types de membrane et les conditions opératoires, il devrait être possible de séparer les ellagitannins des anthocyanes, mais il est doré et déjà acquis que ces molécules, peuvent être concentrées et purifiées par ultrafiltration. Ce résultat est déjà intéressant pour valoriser ne serait ce que les écarts de triage et les eaux de lavage d'une usine fabriquant du jus de mûre par exemple.

III.6.4.Impact des procédés de traitement classique sur la qualité

Parallèlement aux investigations sur les technologies innovantes, nous avons poursuivi des recherches pour mettre en évidence l'impact des procédés classiques, dont les procédés thermiques sur la qualité des jus de fruit. En effet, notre travail sur les technologies innovantes se justifie par rapport à l'impact préjugé négatif des procédés classiques sur la qualité des jus de fruit. Parce que la littérature scientifique est peu fournie sur ce sujet, et parce que nous disposions de nouvelles méthodes d'analyse, nous avons assumé cette ligne de recherche financée par le projet PAVUC.

Dans le cadre d'une thèse initiée en 2007 en collaboration avec Montpellier SupAgro et l'Université Chiekh Anta Diop du Sénégal [T8], nous avons abordé les cinétiques de dégradation thermique des anthocyanes en fonction de différentes matrices alimentaires (jus d'orange sanguine, jus de mûre pulpeux et non pulpeux, extrait de karkadé sans ou saturé en oxygène dissous). Il est alors montré que la stabilité thermique des anthocyanes dépend de la matrice, de la teneur en pulpe et assez peu de la teneur en oxygène dissous. Néanmoins, dans tous les cas, il a été montré qu'une pasteurisation classique détruit moins de 10 % des anthocyanes immédiatement après le traitement. La stabilité des anthocyanes pendant le stockage en fonction du traitement subit n'a pas été encore abordée.

Aussi, pour connaître les effets des traitements classiques, nous avons suivi toutes les étapes critiques menant à la fabrication industrielle au Costa Rica d'une boisson à base de mûre. Nous avons observé que les teneurs en anthocyanes, ellagitanins et le pouvoir antioxydant diminuent très significativement par rapport au fruit initial. Les pertes les plus importantes interviennent après le blanchiment, la décongélation lente et la pasteurisation. Au total, par rapport aux teneurs dans le fruit initial les pertes s'étalent entre 50 % et 80 % respectivement pour les ellagitanins et les anthocyanes. Cette dynamique se poursuit également au cours du stockage à 30°C des bouteilles de verre, avec des degrés de pertes variés selon les molécules. Environ 70 % de la Cyanidine 3-(6'malonyl)glucoside est détruite alors qu'une perte de seulement 30% est observée pour un autre anthocyane, la Cyanidine 3-glucoside. Au cours de ce stockage, la teneur en ellagitanins diminue d'environ 50%, alors que le pouvoir antioxydant H-ORAC reste stable. Ces résultats sont en contradiction avec le faible impact observé immédiatement après le traitement thermique. Ce constat montre que la comparaison de l'impact de différentes technologies doit non seulement prendre en compte le traitement en lui-même, mais aussi tous les traitements et leurs durées respectives, qui doivent lui précéder et lui succéder inclus le stockage.

IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Comme chercheur expatrié depuis plus de 17 ans, j'ai concentré mon action sur la valorisation des fruits tropicaux. J'ai dû m'insérer au sein de différentes équipes de recherche Universitaires en Amérique Latine tout en gardant toujours un lien très fort avec mes collègues du CIRAD et de mon UMR à Montpellier. Grâce à cette position, j'ai pu conforter mon action en coopération et tisser un réseau de partenariats internationaux. En plus d'un effort de transfert technologique vers le secteur industriel des PVD, je me dédie également au montage et suivi de projets de recherche en collaboration avec nos partenaires.

Dans ce contexte, j'ai pu mettre en place une continuité de mes lignes de recherche portant principalement sur le fractionnement des jus de fruits par microfiltration tangentielle, la concentration par évaporation osmotique, l'application de traitements enzymatiques et la déshydratation par friture. Ces études ont essentiellement été appuyées par des thèses de doctorat (4), des Masters of science (11) et des études d'élèves ingénieurs (16). En termes de production, les résultats obtenus depuis l'an 2000 sont à l'origine d'une vingtaine d'articles scientifiques dans des revues internationales à comité de lecture et à autant de communications lors de congrès internationaux.

De nos travaux sur la microfiltration tangentielle, nous pouvons retenir essentiellement le développement d'une méthodologie d'étude pour déterminer l'intérêt d'une application industrielle à n'importe quels fruits même pulpeux. Les réponses aux diverses questions scientifiques posées pour mettre au point cette méthode sont le fruit d'une longue expérience à l'échelle du laboratoire, mais également à l'échelle semi-industrielle et même industrielle. Nous avons d'abord commencé par mettre en évidence l'intérêt de la microfiltration tangentielle pour non seulement élaborer de nouveaux produits mais aussi comme prétraitements pour de nombreuses applications. Puis, la recherche de stratégies pour augmenter les performances lors de l'application aux jus de fruits pulpeux, nous a amené à proposer deux voies, l'une consistant à extraire juste assez de jus microfiltré sans altérer significativement les caractéristiques initiales du jus pulpeux, l'autre cherchant à augmenter le flux de perméat en le couplant à des prétraitements. Cette dernière voie plus complexe nous a conduits à rechercher une caractéristique pertinente pour évaluer le pouvoir colmatant des jus. La turbidité initiale s'est avérée intéressante de ce point de vue et nous avons tenté d'intégrer cette valeur dans différents modèles de prédiction du flux. Cette nouvelle approche, nous a permis de mettre en évidence l'impact réel des prétraitements sur les propriétés de la couche de colmatage et ainsi de faire

des choix de prétraitements de manière objective. Aussi, cette démarche a permis de réaliser les études d'optimisation des variables des procédés avec des jus extraits extemporanément, ce qui représente un grand avantage par rapport aux travaux antérieurs effectués sur des lots congelés qui ne sont pas représentatifs des jus frais.

Les perspectives immédiates de développement seraient l'utilisation du modèle à l'échelle industrielle pour la prédiction des flux en fonction de la turbidité initiale des jus admis dans la boucle de filtration et faciliter ainsi la conduite en continu de la microfiltration. La conduite en continu de la MFT est en effet une condition essentielle pour l'incorporation plus ample de cette technologie dans les agro-industries des jus de fruits. Cet axe de recherche qui nécessite la collecte et le traitement de nombreuses données in-situ pourra aussi être abordé sous l'angle de modèles expérimentaux type « boîtes noires » comme les réseaux de neurones.

En parallèle, il est aussi nécessaire d'avancer dans la compréhension des phénomènes qui régissent le colmatage des membranes lors du traitement de jus enzymés, non seulement pour identifier la nature des composés colmatants et tenter de les éliminer mais aussi pour utiliser les composés qui au contraire permettent de maintenir perméable la couche de colmatage. De ce point de vue, la lignine semble jouer un rôle qu'il nous faudra mettre en évidence dans de futurs travaux.

L'impact de la microfiltration sur des attributs de qualité a été étudié pour quelques jus. Il a été montré que, par rapport aux techniques classiques de stabilisation ou séparation, ce procédé permet d'obtenir des produits intéressants et nouveaux, aux qualités sensorielles, nutritionnelles et fonctionnelles améliorées. Il nous reste à mieux comprendre les phénomènes de sélectivité moléculaires observés qui ne sont pas dus à un phénomène d'affinité plus ou moins important avec la membrane mais à l'association de certains composés à la pulpe comme tend à le prouver la comparaison avec des extraits centrifugés. Ceci pourra nous amener alors vers une étude approfondie de ces associations et des moyens, probablement enzymatiques, pour libérer certains composés et ainsi mieux les séparer. Il demeure aussi le problème de l'inactivation de certaines enzymes endogènes. Si pour la plupart des fruits étudiés, elles ne posent pas de problème particulier, dans d'autres cas, elles peuvent altérer la qualité au cours du stockage ou lors de mélange avec d'autres jus. La désactivation athermique des enzymes devra être traitée même s'il s'agit là, d'un thème nouveau peu abordé dans la littérature scientifique. Fort de notre expérience avec les ultrasons, nous envisageons d'étudier leurs impacts sur la désactivation de la poly-phénol-oxydase. A plus long terme, il est possible d'envisager l'application de protéases spécifiques, libres ou immobilisées.

De nos travaux sur l'évaporation osmotique, nous pouvons retenir le développement des aspects ingénieries du procédé et la mise en évidence de l'impact de cette technologie sur la qualité des jus concentrés. En l'absence d'une membrane adéquate pour ce procédé et compte tenu de la nécessité de

convaincre des constructeurs de l'intérêt de cette technologie, nous avons décidé de focaliser notre attention sur les potentialités du procédé dans une perspective d'utilisation industrielle.

Nous avons donc commencé par mettre en évidence que les limitations du procédé de concentration en termes de flux d'eau évaporée étaient essentiellement dues au rapport $\varepsilon/\tau l$ de la membrane. Ainsi, en terme hydrodynamique, l'impact des phénomènes de polarisation en concentration n'est pas aussi déterminant qu'en osmose inverse et il est possible d'atteindre des degrés de concentration très élevés. Nous avons également montré qu'en l'absence de phénomènes de colmatage pour tous les jus testés, une conduite en continu et étagée pouvait améliorer les performances globales du procédé, non seulement en terme de flux évaporatoire, mais aussi en terme de qualité microbiologique et aromatique. Nous avons aussi montré que même si les pertes en EO sont beaucoup plus faibles qu'en évaporation thermique classique, elles sont significatives si des précautions particulières ne sont pas prises. En adaptant le mode de conduite de l'opération sans régénérer thermiquement la saumure, mais en maintenant la saturation par simple ajout de sel, nous avons montré qu'il est possible de diminuer considérablement la force motrice des transferts de composés d'arôme et ainsi de limiter leurs pertes. Cette procédure permet aussi le couplage avec des procédés de régénération moins intenses sur le plan énergétique en utilisant par exemple des sources d'énergies simples et renouvelables qui permettent l'adaptation dans des conditions banales d'une écotechnologie produisant des concentrés de haute qualité. Nous avons en effet montré pour des jus particulièrement thermosensibles (jus d'orange et de melon) qu'il était possible de conserver l'arôme ainsi que les qualités nutritionnelles et sensorielles, et se rapprocher ainsi presque indistinctement des propriétés du jus initial. Enfin, pour devancer le problème de la qualité microbiologique des jus non traités thermiquement, qui ne manquera pas de se poser lorsqu'une microfiltration préalable à l'EO ne sera plus nécessaire, nous avons montré que le couplage des ultrasons précédant l'immersion dans un jus concentré de forte pression osmotique provoque la destruction de micro-organismes pathogènes tels que *Shigella spp.* Ce nouveau procédé, que nous avons intitulé « osmosonication » mérite l'attention et l'étude de l'effet sur d'autres micro-organismes est en cours.

Néanmoins, même si tous les résultats obtenus représentent une avancée significative pour le développement de ce procédé, il demeure de nombreuses questions de recherche. Au-delà des caractéristiques physiques de la membrane qui doivent être indéniablement améliorées, se pose aussi le problème de la géométrie des modules pour traiter des jus pulpeux. L'évaporation osmotique ne peut en effet être limitée au traitement des jus préalablement microfiltrés. L'hydrodynamique risque alors de devenir plus limitant et il faudra envisager les méthodes pour l'améliorer en agissant tant au niveau du produit (traitements enzymatiques pour baisser la viscosité) qu'au niveau de la conception et géométrie des modules. Des membranes tubulaires ou planes ainsi que de nouveaux matériaux dont les membranes métalliques hydrophobes récemment apparues sur le marché pourront être testés. Enfin,

l'objectif pour nos futurs travaux sera de développer un pilote semi-industriel qui intègre les avancées technologiques décrites précédemment, afin de démontrer l'applicabilité d'une technologie mésestimée par les équipementiers et industriels, faute de connaissances.

De nos recherches sur le traitement enzymatique des jus de fruit, nous pouvons retenir principalement notre méthode d'étude qui conduit à optimiser les variables du procédé en fonction à la fois des caractéristiques des parois cellulaires et de l'effet technologique souhaité. Celle-ci nous a amené à caractériser pour la première fois les parois cellulaires de nombreux fruits tropicaux afin d'effectuer une sélection initiale des activités enzymatiques à mettre en jeu. L'application des plans d'expériences s'est avéré ensuite utile pour optimiser les paramètres du procédé en incubant les enzymes soit avec les parois isolées soit directement avec le jus de fruits. La maîtrise du traitement enzymatique nous a permis de générer différents produits et faciliter les traitements qui sont couplés postérieurement. Nous nous sommes attachés le plus souvent à optimiser le traitement qui permet la meilleure solubilisation des parois. Aussi, nous avons toujours été limités par les activités présentes dans les solutions commerciales et l'apparition sur le marché de nouvelles préparations ouvre aussi de nouvelles perspectives de recherche. L'activité ligninase par exemple, absente des préparations jusqu'à maintenant pourrait permettre une solubilisation quasi-totale des parois permettant d'augmenter considérablement les performances de la microfiltration tangentielle ou de mieux extraire des composés intéressants. En plus de continuer la caractérisation des parois cellulaires des nouveaux fruits, c'est une voie que nous ne manquerons pas d'approfondir.

De nos travaux sur la déshydratation par friture appliquée aux fruits, nous pouvons retenir le développement de deux procédés, la friture sous vide et le couplage de la déshydratation osmotique avec la friture à pression atmosphérique. Ces deux techniques nous ont permis d'élaborer des produits de qualité satisfaisante pour le marché. Nous avons en effet montré qu'en limitant les réactions de Maillard, il était possible d'obtenir des chips de fruits mûrs, riches en sucres réducteurs. En appliquant ces technologies sur l'ananas, nous avons mis en évidence l'impact des principales variables du procédé sur la qualité sensorielle mais aussi nutritionnelle. Nous avons montré par exemple qu'il est possible d'obtenir des chips de fruits avec une faible teneur en huile et une importante teneur résiduelle en vitamine C, en composés phénoliques, et un pouvoir antioxydant relativement élevé. Nous avons également mis à profit la déshydratation osmotique pour formuler de nouveaux produits ce qui a débouché sur des études en cours concernant les cinétiques de dégradation à hautes températures de certains composés d'intérêt nutritionnel. Il reste à utiliser les modèles générés pour mieux maîtriser ces procédés et développer des produits de qualité.

De nos autres projets de recherche menés de façon plus ponctuelle ou initiés plus récemment en parallèle à nos principales lignes d'investigations, nous pouvons retenir la participation à la constitution d'une base de données sur la composition en micronutriments de quelques fruits

tropicaux, la collaboration à la mise au point d'une méthode de désacidification des jus microfiltrés par électrolyse, la rétention de molécules d'intérêt nutritionnel par ultrafiltration ou nanofiltration, et la mise en évidence de l'impact des traitements thermiques au niveau du laboratoire et en industrie sur la stabilité des anthocyanes et ellagitanins du jus de mûre.

Ainsi, nous observons à la lecture de ces conclusions sur mes recherches entreprises ces dernières années, qu'elles concernaient essentiellement l'étude des procédés technologiques pour valoriser les fruits et la mise en évidence de leurs impacts sur certains attributs de qualité. Néanmoins, même si nous avons tenté de prendre en compte des critères assez innovants comme le pouvoir antioxydant ou la teneur en polyphénols, nous avons toujours déploré le manque de critères suffisamment significatifs pour évaluer la qualité fonctionnelle sur la santé humaine des produits élaborés.

Pourtant, ce critère de qualité est essentiel au moment où le rôle de l'alimentation pour prévenir de nombreuses maladies est de plus en plus réaffirmé. Comment continuer à développer de nouveaux procédés si nous ne pouvons nous assurer qu'ils apportent également un plus pour la santé ? Nous avons vu par exemple que la friture de tranches d'ananas augmentait la teneur en composés phénoliques. Faut-il en conclure que ces chips sont meilleures pour la santé que l'ananas frais ? Ce serait très hasardeux. Pourtant, c'est l'une des questions les plus importantes pour le consommateur et en tant que technologues, nous devons nous assurer d'y répondre. Traiter de ces aspects requiert un travail pluridisciplinaire avec des nutritionnistes, pharmaciens, spécialistes en biochimie métabolique, médecins, etc. Dans le cadre de mon UMR où se retrouvent justement ces disciplines, je m'oriente désormais vers l'étude de l'impact des procédés classiques et innovants sur les propriétés fonctionnelles « santé » des aliments. D'ailleurs, très récemment, le développement de certains tests in-vitro relativement simples à mettre en œuvre, robustes et reproductibles comme la capacité antioxydante cellulaire (CAA) ou le pouvoir d'inhibition de l'hémolyse des érythrocytes ouvre de nouvelles perspectives. Néanmoins, il nous faut aller encore plus loin car nous ne pouvons nous satisfaire de tests qui ne représentent que partiellement la complexité des phénomènes mis en jeu entre l'ingestion et la mise à disponibilité des biomolécules dans le flux sanguin. Ces aspects évalués sur des modèles in-vitro simulant l'humain ou sur modèle animal in-vivo sont trop lourds pour notre utilisation et toujours critiquables. L'analyse du pouvoir antioxydant du plasma sanguin de volontaires sains, collectés après ingestion d'un aliment, nous semble, une alternative plus judicieuse que nous avons déjà commencé à mettre en place. Ainsi, bien que des précautions particulières soient nécessaires, nous croyons que la collecte même sur un nombre réduits de patients et l'analyse postérieure d'extrait plasmatique peut devenir un des outils les plus pertinents pour orienter l'optimisation des procédés de valorisation agro-alimentaire.

Mon travail de recherche deviendra donc de plus en plus collectif, multidisciplinaire et international. De ce point de vue mon positionnement en expatriation est un atout dont j'estime avoir tiré un grand profit non seulement en termes de partenariat institutionnel mais aussi industriel. Il me paraît d'ailleurs opportun de terminer cette synthèse sur cet aspect, car en tant que chercheur, qui plus est dans un organisme de développement, je me dois de ne jamais perdre de vue la finalité de mes recherches : le transfert au secteur industriel. Je revendique cet aspect pratique de mon travail qui m'apporte de grande satisfaction et entretient ma motivation pour la recherche.

TABLE DES ANNEXES

- Annexe 1 : REFERENCES DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS
- Annexe 2 : ENCADREMENT DE LA RECHERCHE
- Annexe 3 : LISTES DES ABREVIATIONS

ANNEXE 1 : REFERENCES DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Nota : les références signalées par un astérisque sont présentées en intégralité dans la compilation jointe au dossier.

Revues internationales à comité de lecture (référence ISI)

2009

1. MERTZ, C., GANCEL, A.L., GUNATA, Z., ALTER, P., DHUIQUE-MAYER, C., **VAILLANT, F.**, PEREZ, A.M., RUALES, J., BRAT, P.. Phenolic compounds, carotenoids and antioxidant activity of three tropical fruits. *Journal of Food Composition and Analysis* **2009**, sous presse doi:10.1016/j.jfca.2008.06.008

2008

2. ***VAILLANT, F.**; PEREZ, A. M.; ACOSTA, O.; DORNIER, M., Turbidity of pulpy fruit juice: A key factor for predicting cross-flow microfiltration performance. *Journal of Membrane Science* **2008**, 325, (1), 404-412
3. GANCEL, A. L.; ALTER, P.; DHUIQUE-MAYER, C.; RUALES, J.; **VAILLANT, F.**, Identifying Carotenoids and Phenolic Compounds In Naranjilla (*Solanum quitoense* Lam. Var. Puyo Hybrid), an Andean Fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2008**, 56, (24), 11890-11899.
4. ***PEREZ-TINOCO, M. R.**; PEREZ, A.; SALGADO-CERVANTES, M.; REYNES, M.; **VAILLANT, F.**, Effect of vacuum frying on main physicochemical and nutritional quality parameters of pineapple chips. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2008**, 88, (6), 945-953.
5. ***BRITO, B.**; RODRIGUEZ, M.; SAMANIEGO, I.; JARAMILLO, M. I.; **VAILLANT, F.**, Characterising polysaccharides in cherimoya (*Annona cherimola* Mill.) puree and their enzymatic liquefaction. *European Food Research and Technology* **2008**, 226, (3), 355-361.
6. WONG, E.; PEREZ, A. M.; **VAILLANT, F.**, Combined effect of osmotic pressure and pressure and sonication on the reduction of salmonella spp; in concentrated orange juice. *Journal of Food Safety* **2008**, 28, (4), 499-513.
7. HERNANDEZ-LOPEZ, D.; **VAILLANT, F.**; REYNOSO-CAMACHO, R.; GUZMAN-MALDONADO, S. H., Myrtillocactus (*Cactaceae*): botanical, agronomic, physicochemical and chemical characteristics of fruits. *Fruits* **2008**, 63, (5), 269-276.

2007

8. CHAN-BLANCO, Y.; **VAILLANT, F.**; PEREZ A.; BELLEVILLE, M.P.; BRAT, P., The ripening and Aging of Noni Fruits (*Morinda citrifolia* L.): Microbiological Flora and antioxidant Compounds. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **87**:1710-1716 (2007).

2006

9. CHAN-BLANCO, Y.; **VAILLANT, F.**; PEREZ, A. M.; REYNES, M.; BRILLOUET, J. M.; BRAT, P., The noni fruit (*Morinda citrifolia* L.): A review of agricultural research, nutritional and therapeutic properties. *Journal of Food Composition and Analysis* **2006**, 19, (6-7), 645-654.

2005

10. *CISSE, M.; VAILLANT, F.; PEREZ, A.; DORNIER, M.; REYNES, M., The quality of orange juice processed by coupling crossflow microfiltration and osmotic evaporation. *International Journal of Food Science and Technology* **2005**, 40, (1), 105-116.
11. *VAILLANT, F.; CISSE, M.; CHAVERRI, M.; PEREZ, A.; DORNIER, M.; VIQUEZ, F.; DHUIQUE-MAYER, C., Clarification and concentration of melon juice using membrane processes. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* **2005**, 6, (2), 213-220.

2003

12. VERA, E.; DORNIER, M.; RUALES, J.; VAILLANT, F.; REYNES, M., Comparison between different ion exchange resins for the deacidification of passion fruit juice. *Journal of Food engineering* **2003**, 57, (2), 260-298.
13. VERA, E.; RUALES, J.; DORNIER, M.; SANDEAUX, J.; PERSIN, F.; POURCELLY, G.; VAILLANT, F.; REYNES, M., Comparison of different methods for deacidification of clarified passion fruit juice. *Journal of Food engineering* **2003**, 59, (4), 361-367.
14. FLOREZ LM, VAILLANT F, HOLLANDER H and ARIZA-NIETO M, Passion fruit juice sacs: biochemical characterization and enzymatic treatment. *Tropical Science* **2003**, 43:707-733.

2001

15. VAILLANT, F.; MILLAN, A.; DORNIER, M.; DECLOUX, M.; REYNES, M., Strategy for economical optimisation of the clarification of pulpy fruit juices using crossflow microfiltration. *Journal of Food engineering* **2001**, 48, (1), 83-90.
16. VAILLANT, F.; JEANTON, E.; DORNIER, M.; O'BRIEN, G. M.; REYNES, M.; DECLOUX, M., Concentration of passion fruit juice on an industrial pilot scale using osmotic evaporation. *Journal of Food engineering* **2001**, 47, (3), 195-202.

2000

17. VAILLANT, F., MILLAN, A., MILLAN, P., DORNIER, M., DECLOUX, M. et REYNES, M. Co-immobilized pectinlyase and endocellulase on chitin and Nylon supports. *Process Biochemistry* **2000**, 35, (9), 989-996.

1999

18. VAILLANT, F.; MILLAN, P.; JARIEL, O.; DORNIER, M.; DECLOUX, M.; REYNES, M., Optimization of enzymatic preparation for passion fruit juice liquefaction by fractionation of fungal enzymes through metal chelate affinity chromatography. *Food Biotechnology* **1999**, 13, (1), 33-50.
19. VAILLANT, F.; MILLAN, P.; O'BRIEN, G.; DORNIER, M.; DECLOUX, M.; REYNES, M., Crossflow microfiltration of passion fruit juice after partial enzymatic liquefaction. *Journal of Food engineering* **1999**, 42, (4), 215-224.

Revues nationales avec comité de lecture2008

20. PEREZ, A.M., VAILLANT, F. Aplicación de las tecnologías de membranas en la industria láctea. *La Alimentación Latinoamericana* **2008**, 276, 38-40, 42-45.

2006

21. LE BELLEC F., VAILLANT F., IMBERT E. Pitahaya (*Hylocereus* spp.): a new fruit crop, a market with a future *Fruits* **2006**, 61 (4) : 237-250

2005

22. **VAILLANT, F.**, PEREZ, A., DAVILLA, I., DORNIER, M. et REYNES, M. 2005. Colorant and antioxidant properties of red-purple pitahaya (*Hylocereus* sp.). *Fruits* **2005**, 60 (1), 3-12.

2004

23. **VAILLANT, F.**; PEREZ, A. M.; VIQUEZ, F., Microfiltration tangencial: Una alternativa innovadora para la transformación de frutas tropicales. *La alimentacion LatinoAmericana* **2004**, 252, 38-46.

2003

24. **VAILLANT, F.**, DORNIER, M., PEREZ, A.M. et REYNES, M. Applications des technologies membranaires au traitement des jus de fruits. *Récent Progrès Génie Procédés* **2003**, **89**, 35-41.
25. PEREZ, A.M. & **VAILLANT, F.** 2003. Aplicación de la microfiltración tangencial a la obtención de jugos de frutas clarificados. *Alimentaria* **2003**, 68: 21, 24.

2000

26. CAMACHO, A. M.; RAMIREZ, C.; **VAILLANT, F.**, Efecto del choque osmótico sobre la flora microbiana contaminante del jugo de maracuyà microfiltrado. *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha* **2000**, 3, (1), 95-103.

1999

27. ARANGO H, **VAILLANT F**, P. M and C. V, Evaluation of post-harvest performance of naranjilla (*Solanum quitoense* Lam.) fruits packed under modified atmosphere. *Fruits* **1999**, 54:261-270 (1999).

1998

28. **VAILLANT F**, MILLAN P, TCHILIGUIRIAN C and REYNES M, Caractérisation préliminaire des polysaccharides pariétaux de la pulpe de corossol et étude de leur dégradation enzymatique. *Fruits* **1998**, 53:257-270 (1998).

Revues sans comité de lecture

29. JEANTON, E., **VAILLANT, F.** et DORNIER, M. Nouvelle voie de concentration du jus de fruit de la passion. *Fruitrop*, **56**, 9-10 (1999).

Brevets

30. DORNIER, M., BELLEVILLE, M.P., RIOS, G., REYNES, M., SANCHEZ, J. et **VAILLANT F.** 2002. Procédé d'extraction d'au moins un composé contenu dans un fluide par diffusion à travers une membrane poreuse. Brevet FR 02 05959.
31. DORNIER, M., BELLEVILLE, M.P., RIOS, G., REYNES, M., SANCHEZ, J. et **VAILLANT F.** 2004. Method for extracting at least one compound contained in a fluid by diffusion through a porous membrane. Patent WO 03096826.

Congrès internationaux

2007

32. COZZANO, S., ACOSTA-MONTOYA, O., PÉREZ-CARVAJAL, A.M., VÍQUEZ, F., CASTRO, M.V., **VAILLANT, F.** 2007. Influence of ripeness on physical, chemical and antioxidant properties of blackberries (*Rubus adenotrichus* Schltdl.) cultivated in Costa Rica, 2nd International Symposium on Human Health Effects and Fruits and Vegetables FAV Health, Texas A&M University, 9-13 octobre, Houston, Texas, USA.
33. REYNES M., DORNIER M., PALLET D., BRAT P., **VAILLANT F.**, BOHUON P., 2007. Emergent technologies in the area of fruits. *International workshop of food safety and processing technology*, Ho chi Minh City, Vietnam, 29 et 30 novembre. Communication orale.
34. COZZANO S., ACOSTA-MONTOYA Ó., PÉREZ-CARVAJAL A., VÍQUEZ, F., **VAILLANT F.** 2007. Impacto del proceso de microfiltración tangencial sobre el valor de la mora (*Rubus adenotrichus* Schltdl.) como alimento funcional. Symposium International d'innovation et développement des aliments : 8, 9 et 10 octobre, Montevideo, Uruguay.
35. **VAILLANT F.**, PÉREZ, A. , VÍQUEZ, F. 2007. Modelización del flujo de permeación en microfiltración de jugos de banana mediante el uso de la turbidez. Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos CIBIA VI. CONFERENCIA. Organizado del 05 al 08 noviembre, Universidad Técnica de Ambato, Ecuador.

2006

36. PÉREZ-CARVAJAL, A., ACOSTA, O., CHAN-BLANCO, Y., **VAILLANT, F.** 2006. Impact of cross-flow microfiltration on antioxidant compounds of tropical fruit juices. 13th World Congress IUFOS Food is life, 17 - 21 de septembre, Nantes, France.

2005

37. PÉREZ-CARVAJAL, A.M, BADILLA, MOLER, J., **VAILLANT, F.**, PÉREZ, A.L., HERNÁNDEZ, L. 2005. Effect of Cross-flow Microfiltration on Physico-chemical Quality of Clarified Pineapple Juice. 7th Fruit, Nut and Vegetable Production Engineering Symposium – FRUTIC05, 12-16 septembre, Montpellier, France.
38. CHAN-BLANCO, Y., **VAILLANT, F.**, PEREZ, A.M., REYNES, M., BRAT, P., ZÚÑIGA, C. 2005. Microbiological and anti-oxidant Properties during ripening of Noni Fruits (*Morinda citrifolia*). 7th Fruit, Nut and Vegetable Production Engineering Symposium – FRUTIC05, 12-16 septembre, Montpellier, France.

2003

39. CISSE, M., **VAILLANT, F.**, PEREZ, A.M., DORNIER, M. et REYNES, M. 2003. Study of nutritional, aromatic and sensorial quality of clarified orange juice concentrated by osmotic distillation. 4th Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology CITEM4, Florianopolis (Brésil), 16-18 juillet.

1999

40. DORNIER, M., **VAILLANT, F.** et REYNES, M. 1999. Interés de la evaporación osmótica para la producción de jugos de frutas concentrados de calidad superior. Symposium international: Application des technologies membranaires dans l'industrie agroalimentaire Latino-américaine Quito, 13-15 oct., 99-108.
41. **VAILLANT, F.** DORNIER, M., et REYNES, M. 1999. La microfiltration tangentielle des jus de fruits tropicaux Symposium international: Application des technologies membranaires dans l'industrie agroalimentaire Latino-américaine Quito, 13-15 oct., 99-108.

1997

42. DORNIER, M., DEBIEN C., **VAILLANT, F.** et REYNES, M. 1997. Intérêt de la friture sous vide pour l'élaboration de produits à base de fruits: exemple de l'ananas. Séminaire Technologies Fruitières Post-Récoltes dans le Sud-Vietnam, Ho Chi Minh Ville, 11 Déc.

Séminaires nationaux

2008

43. PEREZ A.M., **VAILLANT F.** Aplicación de las tecnologías de membranas en la industria láctea. CONFERENCIA. 10° Congreso Panamericano de la Leche (FEPAL), 8-10 abril, San José, Costa Rica.
44. PEREZ, A.M., **VAILLANT, F.** 2008. Generalidades sobre la aplicación de las tecnologías de membranas en la industria alimentaria. Charla curso “Aprovechamiento de suero de quesería”, organizado por la Red Leche (FEPAL), San José, Costa Rica.

2007

45. CHAN-BLANCO, Y., **VAILLANT, F.**, PÉREZ-CARVAJAL, A.M., BRAT, P. 2007. Physical and chemical characterization and functional compounds determination of ripe noni fruit (*Morinda citrifolia*). 43ème réunion annuelle de la société des Caraïbes de production des aliments(CFCS), “Oportunities de Mercadeo de Productos Agropecuarios y Forestales en el Gran Caribe: Un reto para el Siglo XXI”. 16 au 21 de septembre, San José, Costa Rica.
46. COZZANO S., ACOSTA-MONTOYA, O., PÉREZ-CARVAJAL, A., VÍQUEZ, F., **VAILLANT, F.** 2007. Impacto del proceso de microfiltración tangencial sobre el valor de la mora (*Rubus adenotrichus*) como alimento funcional. POSTER. 11° Congreso Nacional de la Sociedad Uruguaya de Hortifruticultura y 3er Congreso Panamericano de Promoción del Consumo de Frutas y Hortalizas. SUHF, LATU, del 21 al 23 de mayo, Montevideo, Uruguay.
47. COZZANO S., ACOSTA-MONTOYA, O., PÉREZ-CARVAJAL, A., VÍQUEZ, F., CASTRO, M. V., **VAILLANT, F.** 2007. Evolución del potencial nutricional de la mora (*Rubus adenotrichus*) cultivada en Costa Rica y sus propiedades como alimento funcional a diferentes estados de madurez. POSTER. 11° Congreso Nacional de la Sociedad Uruguaya de Hortifruticultura y 3er Congreso Panamericano de Promoción del Consumo de Frutas y Hortalizas. Organizado por SUHF, LATU, del 21 al 23 de mayo, Montevideo, Uruguay.

2004

48. CISSE, M., **VAILLANT, F.**, PEREZ, A., DORNIER, M. et REYNES, M. 2004. Qualité du jus d'orange obtenu par couplage de la microfiltration tangentielle avec l'évaporation osmotique. *Réunion Annuelle Arboriculture Fruitière CIRAD-FLHOR*, Montpellier, 5-9 juillet.
49. **VAILLANT, F.**, PEREZ, A., DAVILA, I. et DORNIER, M. 2004. Propriétés antioxydantes et colorantes de la pitahaya rouge (*Hylocereus costaricensis*). *Réunion Annuelle Arboriculture Fruitière CIRAD-FLHOR*, Montpellier, 5-9 juillet.
50. CHAVERRI, M., PÉREZ, A.M., **VAILLANT, F.**, VÍQUEZ, F. 2004. Elaboration d'un jus de melon clarifié par microfiltration tangentielle. III Congrès National de sciences et Technologies des aliments. 28-30 avril.
51. PÉREZ, A.M., Cissé, M., **VAILLANT, F.**, DORNIER, M., REYNES, M. 2004. Qualité du jus d'orange concentré par Technologies membranaires. III Congrès National de sciences et Technologies des aliments. 28-30 avril.

2003

52. **VAILLANT, F.**, DORNIER, M., PEREZ, A.M. et REYNES, M. 2003. Applications des technologies membranaires au traitement des jus de fruits. Colloque francophone MemPro2 :

intégration des membranes dans les procédés, facteurs de succès et perspectives, Montpellier, 14-16 mai.

2001

53. **VAILLANT, F.**, DORNIER, M. et REYNES, M. 2001. Clarification et concentration des jus de fruits par techniques membranaires. Journée professionnelle CIRAD-FLHOR, Conservation et transformation des fruits : nouveaux enjeux, nouvelles techniques, Montpellier, 5 sept.
54. VERA CALLE, E., DORNIER, M., RUALES, J., **VAILLANT, F.**, et REYNES, M. 2000. Désacidification du jus de fruit de la passion par résines échangeuses d'ions. 1^{ères} Rencontres Scientifiques de l'Unité de Recherche Génie des Procédés et Sciences des Aliments, thématique « Séparations et réactions en phase liquide », Montpellier, 12 sept.

Mémoires

55. **VAILLANT, F.** Etude des polysaccharides pariétaux des fruits tropicaux. DEA, Université de Technologie de Compiègne, Compiègne, 1996.
56. **VAILLANT, F.** Clarification et concentration des jus de fruits tropicaux pulpeux associant traitements enzymatiques, microfiltration tangentielle et évaporation osmotique. Ecole Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaire (Actuel: Agro-Paris-Tec), Paris, 2000. Thèse doctorale.

Rapports scientifiques

57. BRITO, B. ; **VAILLANT F.** Desarrollo tecnológico para el fortalecimiento del manejo postcosecha de frutales exóticos exportables de interés para los países andinos: uchuva (*Physalis peruviana L.*), granadilla (*Passiflora ligularis L.*), babaco (*Carica pentagona Heilb*) y tomate de árbol (*Cyphomandra betacea (Cav) Sendt*) . Rapport FONTAGRO-OEA (organisation des Etats Américain), FTG-436946-04, Janvier 2007.
58. BRITO, B. ; **VAILLANT F.** Aplicación de nuevas tecnología agroindustriales para el tratamiento de frutas tropicales y andinas para exportación Contract IQ-CV-077, Banque Interaméricaine de développement FTG-436946-04ppement, janvier 2004.
59. RUALES, J, VERA, E ; **VAILLANT F.** ; DORNIER, M. Valorización integral del Babaco PROMSA- AQ-CV-010, Banque Interaméricaine de développement, janvier 2004
60. **VAILLANT F.** Technological innovations, functional foods, and biodiversity products: opportunities for small and medium-scale agro-industries in developing countries, Food and Agriculture Organisation, Rome, 2008

ANNEXE 2 : ENCADREMENT DE LA RECHERCHE

Thèses de Doctorat

Soutenues

- T1. FLOREZ Luz Marina, 2002. Développement d'une méthode pour élaborer un complexe enzymatique approprié pour la liquéfaction des parois cellulaires de fruits tropicaux. Application au jus de fruit de la passion. Université Polytechnique de Valence (UPV) (Valence, Espagne), co-encadrement à 60% avec N. MARTINEZ-NAVARRETE (UPV), A. FERNANDEZ (Université del Valle, Colombie).
- T2. VERA CALLE Edwin. 2004. Désacidification de jus de fruits tropicaux par électrodialyse. Université Montpellier II, co-encadrement à 10 % avec M. DORNIER (SUPAGRO) ; F. PERSIN, J. SANDEAUX, G. POURCELLY (IEM Montpellier). Mention TH(F)
- T3. CHAN Yanine. 2007. Etude des caractéristiques du noni (*Morinda citrifolia*) et de l'impact des procédés de stabilisation sur la qualité nutritionnelle du jus de fruit. Université Montpellier II, Spécialité Génie des Procédés, co-encadrement à 50 % avec M.P. BELLEVILLE (UMII - IEM), P. BRAT (CIRAD).
- T4. PÉREZ-TINOCO, Maria Rosalba. 2008. Effet des variables du procédé de déshydratation osmotique et par friture sur les caractéristiques physico-chimique et sensorielles de chips d'ananas (*Ananas comosus* L.). Thèse de doctorat en Science des aliments de l'institut technologique de Veracruz (UNIDA), Mexique. co-encadrement à 70 % avec A.PEREZ (CITA) et M.A. SALGADO (UNIDA).

En cours

- T5. WONG, E. 2006 Estudio del efecto de nuevas alternativas tecnológicas sobre la calidad e inocuidad de productos alimenticios. Tesis de Doctorado en Ciencias. Universidad de Costa Rica. Co-encadrement à 60 % avec A. PEREZ (CITA, Costa Rica) et Esteban CHAVEZ (UNA, Costa Rica)
- T6. ACOSTA, O. 2007 Etude du couplage de procédés membranaires pour la production d'extraits de mûre (*Rubus adenotrichus* Schltdl.) à haute valeur ajoutée. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, France. Co-encadrement à 50 % avec M. DORNIER (SupAgro), A. PEREZ (CITA, Costa Rica).
- T7. JIMÉNEZ, N. 2007 Impact du procédé de friture de fruits tropicaux sur différents marqueurs d'intérêt nutritionnel et caractéristiques sensorielles des chips obtenues. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, France. Co-encadrement à 40 % avec P. BOHUON et M. DORNIER (SupAgro), A. PEREZ (CITA, Costa Rica).
- T8. CISSE, Mady. 2007. Concentration de jus de fruit par couplage de procédés membranaires : application au jus de bissap. Université Cheikh Anta Diop (Dakar), co-encadrement à 20 % avec M. DORNIER (SupAgro), O. SOCK et M. SAKHO (UCAD).
- T9. ABREU, Fernando. 2007. Couplage de procédés membranaires pour la production d'extraits enrichis en caroténoïdes à partir de pomme de cajou. Doctorat, Spécialité Génie des Procédés, Université Montpellier II. Co-encadrement à 30 % avec M. DORNIER (SupAgro) et L. CABRAL (EMBRAPA, Rio de Janeiro).

Thèses Master of Science (9 à 12 mois)

Dans le cadre des travaux propres de recherche (co-encadrement supérieur à 50%)

- M1. FRANQUIN Séverine. 2002. Etude des composés de la paroi cellulaire de la banane et de sa liquéfaction enzymatique. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec A. PEREZ (CITA-Costa Rica), M. DORNIER (SupAgro)..
- M2. CISSE Mady. 2003. Impact de l'évaporation osmotique sur la qualité de jus de fruits concentrés en pilote semi-industriel. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec A. PEREZ (CITA-Costa Rica), M. DORNIER (SupAgro).
- M3. D'ALOIA Sabrina. 2003. Production de chips de fruits murs : application à la banane plantain. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec M. REYNES (CIRAD).
- M4. GAZANIA François. 2003. Etude de l'immobilisation d'enzymes sur support chitosane pour la liquéfaction du jus de banane. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec A. PEREZ (CITA-Costa Rica), M. DORNIER (SupAgro).
- M5. VETCHENOU Rodolphe. 2004. Obtention d'une purée de goyave de faible viscosité par traitement par enzymes libres et immobilisées sur support chitosane. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec A. PEREZ (CITA-Costa Rica), M. DORNIER (SupAgro)..
- M6. ANDRIATOMPO Ony. 2004. Evaluation de l'effet d'un prétraitement de déshydratation imprégnation par immersion sur la qualité de tranches de fruits frites. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec A. PEREZ (CITA-Costa Rica) M. DORNIER (SupAgro).
- M7. DIOP Nafissatou. 2005. Caractérisation physico-chimique de l'eau de noix de coco immatures (*Cocos nucifera* L., var. Nain Vert de Philippines) et essais de stabilisation par techniques membranaires. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec A. PEREZ (CITA-Costa Rica) M. DORNIER (SupAgro)..
- M8. DEL RIO POZA, A. 2005. Développement de produits innovant à base d'oignon. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec A. PEREZ (CITA-Costa Rica), M. DORNIER (SupAgro)..
- M9. MILLAN, Patricia. 2005 Caractérisation des parois cellulaires de la mure des Andes (*Rubus Glaucus* Benth) et optimisation de leur liquéfaction enzymatique, Master en sciences des aliments Ecole polytechnique National (Quito, Equateur) co-encadrement avec J. RUALES (EPN)
- M10. DAVILA, I. 2007. Etude de l'obtention d'un jus clarifié de pitahaya (*Hylocereus* spp.) par traitement enzymatique et microfiltration tangentielle. Master en Sciences et Technologies des aliments, Université du Costa Rica. co-encadrement avec A. PEREZ (CITA-Costa Rica)
- M11. COZZANO, S. 2007. Impact du procédé de microfiltration tangentielle sur la qualité du jus de mure tropicale (*Rubus adenotrichus*) Master en Sciences et Technologies des aliments, Université du Costa Rica. co-encadrement avec), A. PEREZ (CITA-Costa Rica)

Dans le cadre d'autres travaux de recherche (co-encadrement inférieur à 50 %)

- m1. LAUTIE Emmanuelle. 2000. Valorisation de la pomme cajou par déshydratation osmotique sous vide. *ENSIA-SIARC Montpellier*, Spécialité Génie Agro-alimentaire Méditerranéen et Tropical, co-encadrement avec M. REYNES (CIRAD).
- m2. QUESADA-MORUA Maria Soledad. 2007. Mise en évidence du pouvoir antioxydant dans le plasma sanguin après ingestion de mure (*Rubus adenotrichus*), co-encadrement avec Gustavo Rojas (INIFAR, Université du Costa Rica).

ANNEXE 3 : LISTE DES ABBREVIATIONS

Liste des abréviations scientifiques

DF : déshydratation par friture
 EO : évaporation osmotique
 ESS : Extrait sec soluble
 FRV : Facteur de réduction volumique
 J_A : Flux de perméat (l.h^{-1})
 J_p : Densité de flux de perméat ($\text{l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)
 J_X : Flux de perméat (l.h^{-1})
 MFT : Microfiltration tangentielle
 NF : Nanofiltration
 NTU : Unité Néphélométrique de turbidité
 PtM : Pression transmembranaire (kPa)
 SIS : Solides insolubles en suspension (g SIS.100g⁻¹ de jus)
 T : Température (°C)
 TU : Turbidité (NTU)
 U : Vitesse tangentielle (m.s⁻¹)
 UFT : Ultrafiltration tangentielle

Liste des sigles

- BID : Banque Interaméricaine de développement,
- CCCAC : Centre Culturel et de Coopération pour l'Amérique Centrale (San José, Costa Rica)
- CITA : Centre National de Recherche en Technologie des Aliments (Université du Costa Rica)
- EARTH : Ecole d'Agronomie de la Région Tropicale Humide
- EMBRAPA : Institut National Brésilien de Recherche Agronomique
- EPN : Ecole polytechnique Nationale (Quito, Equateur)
- FAO : Food and Agriculture Organisation (Rome, Italie)
- FIC : Fond Interministériel Caraïbes,
- FONTAGRO : Fond de recherche pour l'agriculture de l'OEA
- IEM : Institut Européen des membranes
- INIAP : Institut National de Recherche Agronomique Equatorien
- INIFAP : Institut National de Recherche Forestière, Agricole et Elevage
- OEA: Organisation des Etats Américains (Washington, USA)
- PAVUC : Producing Added Value from Under-utilised crops, projet financé par l'Union Européenne FP6-0015279
- UE: Union Européenne
- UNA Université Nationale du Costa Rica
- UNIVALLE : Université del Valle (Cali, Colombie)
- US-AID : United States Agency for International Développement,